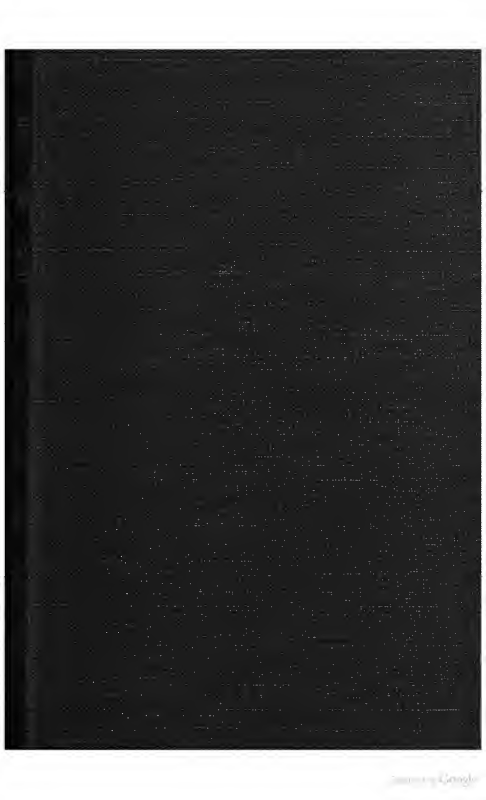
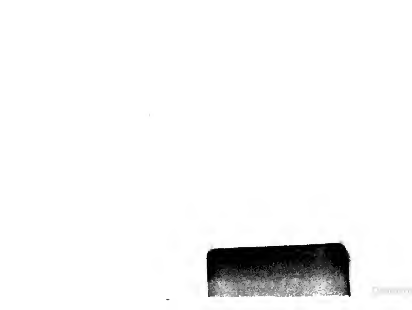








# DICTIONNAIRE
DE
# CHIMIE INDUSTRIELLE

PAR MM.

BARRESWIL ET AIMÉ GIRARD

AVEC LA COLLABORATION
DE
M. DE LUCA,
ET MM. AUBERGIER, BALARD (de l'Institut), BAYVET, H. BOUILHET,
COLIN, DAVANNE, DECAUX, DUSART, DUBRUNFAUT,
GANNAL, GÉRARD, GIRARDIN (de l'Institut), LEGRAND, H. MANGON.
MAUMENÉ, MILLE, POGGIALE,
SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, TROOST, ETC.

TOME PREMIER



PARIS
DEZOBRY, E. MAGDELEINE ET Cie, LIBR.-ÉDITEURS
78, RUE DES ÉCOLES
(PRÈS DU MUSÉE DE CLUNY ET DE LA SORBONNE)

1861



DICTIONNAIRE

DE

# CHIMIE INDUSTRIELLE

TOME PREMIER

PARIS.—IMPRIMÉ CHEZ BONAVENTURE ET DUCESSOIS,
55, quai des Augustins.

# DICTIONNAIRE

DE

# CHIMIE INDUSTRIELLE

PAR MM.

BARRESWIL ET AIMÉ GIRARD

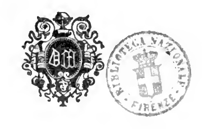
AVEC LA COLLABORATION

DE

M. DE LUCA,

ET MM. AUBERGIER, BALARD (de l'Institut), BAYVET, H. BOUILHET, COLIN, DAVANNE, DECAUX, DUSART, DUBRUNFAUT, GANNAL, GÉRARD, GIRARDIN (de l'Institut), LEGRAND, H. MANGON, MAUMENÉ, MILLE, POGGIALE, SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, TROOST, ETC.

TOME PREMIER



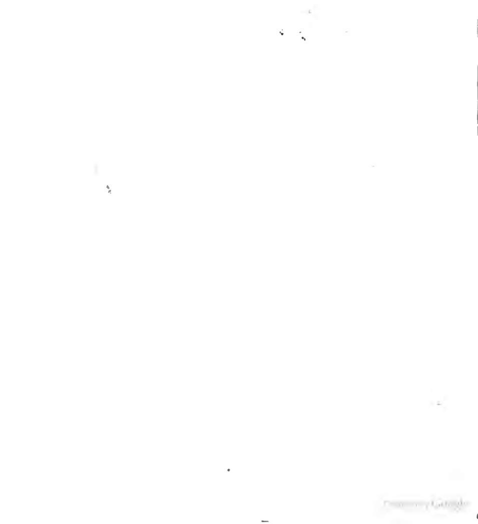
PARIS

DEZOBRY, E. MAGDELEINE ET Cie, LIBR.-ÉDITEURS

78, RUE DES ÉCOLES

(PRÈS DU MUSÉE DE CLUNY ET DE LA SORBONNE)

1861



# DICTIONNAIRE

DE

# CHIMIE INDUSTRIELLE

## ACIDES MINÉRAUX

### CHAPITRE PREMIER. — ACIDE SULFURIQUE.

#### I. DIFFÉRENTS ÉTATS DE L'ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique se présente dans le commerce à deux états différents. Chacun d'eux répond à des besoins particuliers, dérive d'un mode de fabrication qui lui est propre. L'un, le plus important, est l'acide dit anglais, marquant à l'aréomètre de Baumé depuis 52° jusqu'à 66° et dont la densité varie par conséquent entre 1,566 et 1,842 ; l'autre, dont la consommation est infiniment moindre, est l'acide fumant, dit acide de Nordhausen, dont la densité varie entre 1,89 et 1,90.

A côté d'eux, la chimie nous montre l'acide sulfurique sous un autre état encore : nous voulons parler de l'acide anhydre, que l'industrie n'a guère utilisé jusqu'ici, mais dont les propriétés sont néanmoins intéressantes et remarquables.

Nous examinerons successivement ces trois variétés d'acide sulfurique, en donnant naturellement le pas à celle dont l'étude offre, au point de vue industriel, le plus grand intérêt.

#### II. ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE, DIT ACIDE ANGLAIS.

##### THÉORIE DE SA FORMATION.

Les notions élémentaires de chimie (V. *Introduction*, p. 109) apprennent que l'acide sulfurique, $SO^3$, prend naissance lorsqu'on expose le soufre à certaines actions oxydantes ; elles apprennent, en outre, que les composés oxygénés de l'azote, remarquables

par la facilité avec laquelle ils abandonnent une partie de leur oxygène, sont parmi les agents oxydants ceux auxquels on s'adresse ordinairement pour produire cette oxydation.

Rien ne semble donc plus facile, au premier abord, que de comprendre la fabrication de l'acide sulfurique; mais si le lecteur pénètre avec nous dans un des vastes établissements où s'opère cette fabrication, il sera étonné à coup sûr à la vue des immenses appareils qu'elle emploie, et devant l'apparente disproportion dans la quantité des divers agents employés, il éprouvera, sans doute, de grandes difficultés à se rendre compte de la marche du travail. Aussi, pour lever ces difficultés, nous faut-il chercher d'abord à expliquer les différents phénomènes de cette fabrication.

Quatre agents concourent à leur production : le soufre, l'acide nitrique ou ses dérivés, l'oxygène de l'air et enfin la vapeur d'eau. A l'entrée de l'appareil, le soufre est brûlé; il prend à l'air deux équivalents d'oxygène et se transforme en acide sulfureux.

Une fois formé, cet acide sulfureux rencontre l'agent oxydant, c'est-à-dire l'acide nitrique ou ses dérivés; le rôle de celui-ci mérite une sérieuse attention et peut être expliqué de deux manières : suivant les uns, cet acide agit directement sur l'acide sulfureux et le peroxyde pour le transformer en acide sulfurique, comme l'indique la formule :

$$(1)\quad \underbrace{SO^2}_{\text{Acide sulfureux.}} + \underbrace{AzO^5,HO}_{\text{Acide nitrique monohydraté.}} = \underbrace{SO^3,HO}_{\text{Acide sulfurique monohydraté.}} + \underbrace{AzO^4.}_{\text{Acide hyponitrique.}}$$

suivant d'autres, au contraire, l'acide nitrique agit surtout par l'un des produits de sa décomposition, l'acide hyponitrique, selon la formule :

$$(2)\quad \underbrace{SO^2}_{\text{Acide sulfureux.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{AzO^4}_{\text{Acide hyponitrique.}} = \underbrace{SO^3,HO}_{\text{Acide sulfurique monohydraté.}} + \underbrace{AzO^3.}_{\text{Acide nitreux.}}$$

Quelle que soit l'explication adoptée, l'acide sulfurique étant produit, l'opération semble dès ce moment terminée et le but rempli; mais il n'en est rien. En effet, ces produits secondaires, acide hyponitrique ou nitreux ne doivent pas être perdus; sous l'influence de la vapeur d'eau qui afflue dans les appareils, l'un et l'autre se transforment en acide azotique et en bioxyde d'azote.

$$(3)\quad \underbrace{3\,(AzO^4)}_{\text{Acide hyponitrique.}} + \underbrace{2\,HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2AzO^5,HO}_{\text{Acide nitrique.}} + \underbrace{AzO^2}_{\text{Bioxyde d'azote.}}$$

$$(4)\quad \underbrace{3\,(AzO^3)}_{\text{Acide nitreux.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{AzO^5,HO}_{\text{Acide nitrique.}} + \underbrace{2\,AzO^2}_{\text{Bioxyde d'azote.}}$$

Au contact de l'oxygène de l'air qui circule également dans les appareils, le bioxyde d'azote produit s'oxyde de nouveau pour redevenir acide hyponitrique.

$$(5) \quad \underbrace{AzO^2}_{\text{Bioxyde d'azote.}} + \underbrace{O^2}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{AzO^4}_{\text{Acide hyponitrique.}}$$

Et l'acide hyponitrique ainsi régénéré se trouve apte à prendre part de nouveau à toute la série des réactions précédentes, en satisfaisant d'abord suivant les uns à la formule (2), suivant les autres à la formule (3).

Désormais, et grâce à ces formules, il nous sera facile de comprendre la fabrication de l'acide sulfurique et la grandeur des appareils, la disproportion apparente dans la quantité des agents employés n'auront plus rien qui doive nous surprendre.

Les réactions, avons-nous dit, s'opèrent dans de vastes appareils, dans de grandes chambres; on en conçoit aisément la cause. En effet, le gaz acide sulfureux et les gaz nitreux qui l'oxydent occupent relativement à leur poids un très-grand volume; l'air, d'ailleurs, ne renferme que 21 pour 100 de son volume d'oxygène, et de plus, pour que les différentes réactions que nous avons exposées plus haut se produisent, il faut que ces gaz restent longtemps en contact.

La vapeur d'eau afflue en grande abondance; la raison en est simple. En effet, il lui faut d'abord satisfaire aux réactions (3) ou (4), puis, et c'est là surtout ce qui en nécessite de grandes quantités, dissoudre en se condensant l'acide sulfurique, une fois qu'il est formé, de manière à le réunir sur le sol des chambres.

Enfin, et c'est là le fait le plus remarquable, nous voyons l'acide nitrique ou ses dérivés employés en quantités faibles, si on les compare à celles du soufre brûlé. Les équations (3), (4) et (5) nous en donnent de suite la raison; nous y voyons, en effet, l'acide nitrique ou hyponitrique, suivant l'une ou l'autre théorie, faire en quelque sorte la navette, perdre de l'oxygène pour en reprendre ensuite à l'air, et reparaître à l'état primitif, et ainsi de suite. De telle sorte que, théoriquement, et s'il ne se produisait aucune perte accidentelle, une quantité donnée d'acide nitrique introduite dans la circulation devrait suffire à une fabrication indéfinie.

### CONDITIONS PRINCIPALES DE LA FABRICATION.

L'introduction de ces divers agents doit être soigneusement calculée; car si les conditions d'une bonne fabrication ne sont pas

remplies, des accidents graves ne tarderont pas à se produire. Cherchons à nous rendre compte des plus fréquents.

Si les composés nitriques ne sont pas en quantité suffisante, l'acide sulfureux ne sera pas tout entier oxydé, et une certaine portion de ce gaz se dégagera à l'extrémité de l'appareil : ce sera autant de soufre perdu.

Si la vapeur d'eau manque, ce qui arrive quelquefois à l'extrémité, nous verrons apparaître un corps cristallisé acide, dont la formation est due à la réaction suivante :

$$\underbrace{2\,SO^2}_{\text{Acide sulfureux.}} + \underbrace{2\,AzO^4}_{\text{Acide hypoazotique.}} = \underbrace{S^2AzO^9}_{\text{Acide azotosulfurique.}} + \underbrace{AzO^3}_{\text{Acide nitreux.}}$$

Enfin, si la combustion du soufre est trop rapide, l'acide sulfureux pourra entraîner quelques parties de fleur de soufre, et celui-ci se maintenant en suspension dans l'acide sulfurique formé, pourra lui communiquer un aspect laiteux et peu commercial.

Tels sont les principaux accidents à craindre. S'ils sont évités, rien ne sera perdu des agents employés. Mais, quelque soin que l'on prenne, il est impossible de revivifier tous les composés nitreux formés, et les dernières parties de l'appareil en laissent toujours échapper une certaine quantité à l'état de gaz. Grâce aux travaux de Gay-Lussac et de M. Lacroix, ces dernières portions elles-mêmes ne sont pas perdues aujourd'hui. Répandues dans l'atmosphère, non-seulement elles représentent une perte d'acide azotique, mais encore elles sont nuisibles pour la santé publique et pour la végétation aux alentours des usines. Aussi, au lieu de répandre ainsi ces composés gazeux, les met-on en contact avec de l'acide sulfurique ; celui-ci les absorbe alors de manière à fournir un liquide, l'acide sulfurique nitreux, dont on tire dans la fabrication un parti très-avantageux.

Quant à l'appareil lui-même, il aura de très-vastes dimensions, et parmi les substances que l'acide sulfurique n'attaque pas, nous choisirons pour le construire le plomb métallique. Nous verrons plus tard, quand nous examinerons les divers perfectionnements proposés pour cette fabrication, s'il est possible de substituer au plomb quelque autre substance.

Maintenant, et ces préliminaires posés, nous ferons parcourir au lecteur une usine à acide sulfurique. Dans notre description, nous prendrons pour modèle un établissement où nous supposerons réunis les procédés les plus généralement usités, en un mot, les procédés vraiment industriels.

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE PAR LE SOUFRE.

L'appareil que nous allons décrire est formé de quatre parties essentielles : un foyer F, où le soufre brûlé, sous l'action d'un courant d'air, se transforme en acide sulfureux qui s'échappe par le tuyau T, en entraînant l'acide nitrique et les produits nitreux qui, au moyen d'appareils spéciaux, prennent aussi naissance au sein de ce foyer : une colonne de coke C dans laquelle circule de

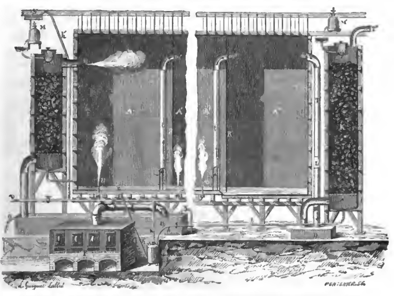


Fig. 191.—Chambre de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique.

F, foyer à soufre.
T, tuyau de départ du gaz.
B, bac réfrigérant.
C, colonne de coke, dénitrificateur.
A, A', A'', Chambres de plomb.
R, R', rideaux en plomb séparant les chambres.
t, t', T', chemin suivi par les gaz.
v, v, v, arrivée de la vapeur d'eau.
K, colonne de coke où s'absorbent les vapeurs nitreuses.
M M', vase de Mariotte.

haut en bas un courant d'acide sulfurique nitreux; une série de vastes capacités en plomb A, A', A'', qu'on désigne sous le nom de chambres, où s'effectuent les réactions et dans lesquelles afflue la vapeur d'eau, et enfin une longue colonne de coke K, dans laquelle circule également de haut en bas un courant d'acide sulfurique à 66°, dont le rôle est d'absorber les dernières vapeurs nitreuses. Examinons successivement chacune des parties de cet ensemble.

Sur des murs en briques, reliés entre eux par de petites voûtes surbaissées (fig. 192) se trouve scellée à 80 cent. du sol environ une plaque de fonte épaisse, à laquelle on a eu soin de donner une légère inclinaison en avant; au-dessus de cette plaque s'élèvent des murs latéraux également en briques, tandis que l'arrière du fourneau, ainsi que son plafond, sont formés comme la sole par deux épaisses plaques de fonte fortement assemblées l'une à l'autre. La partie antérieure du fourneau est également formée par une plaque de fonte percée de larges ouvertures P, P′, P″, en nombre variable avec les dimensions du fourneau (notre figure en suppose trois). Chacune de ces ouvertures est fermée par une porte en fonte munie d'un manche en bois. A l'intérieur, sur la plaque de fonte qui forme la sole, sont ajustées des règles de fonte longitudinales de 10 cent. de hauteur environ, qui divisent la sole en autant de compartiments qu'il y a d'ouvertures au fourneau. Au-desssus de la sole sont percés dans la plaque de fonte de petits

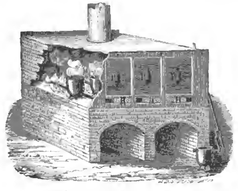


Fig. 192.—Foyer à soufre.

trous H, H′, H″ communiquant de l'extérieur à l'intérieur du foyer, pouvant être à volonté fermés au moyen d'un registre et placés à une hauteur telle qu'ils ne puissent jamais être atteints ni obstrués par le bain de soufre fondu dont ils doivent à peu près affleurer la surface. Enfin, dans la plaque formant le plafond du fourneau, s'enchâsse un large tuyau destiné au départ des gaz du foyer. C'est dans cet appareil qu'a lieu la production de l'acide sulfureux ainsi que celle de l'acide nitrique. Occupons-nous d'abord de la première.

Chacune des portes P, P′, P″ étant ouverte, l'ouvrier charge, dans le compartiment qui lui correspond, une certaine quantité

de soufre concassé, 50 kilogrammes environ; puis il en allume la surface; immédiatement le soufre brûle, l'acide sulfureux se forme, et bientôt la combustion produit un dégagement de gaz très-abondant. A ce moment se présentent quelques dangers. En effet, la combustion du soufre élève la température du fourneau, et bientôt, si cette combustion était abandonnée à elle-même, elle développerait assez de chaleur pour amener la distillation d'une partie du soufre, accident qui se traduirait par la production d'un acide trouble et laiteux. Mais les voûtes sur lesquelles est placé le fourneau, et à travers lesquelles circule constamment un courant d'air, en rafraîchissent la paroi inférieure et diminuent par suite la température générale, tandis que l'ouvrier préposé aux fours, fermant au moyen des registres quelques-uns des trous des séries H, H′, H″, diminue l'intensité du tirage et, par suite, l'énergie de la combustion.

L'acide sulfureux est donc produit; mais, ainsi que nous l'avons dit, le fourneau F doit jouer encore un autre rôle; il doit former les composés nitriques en même temps que l'acide sulfureux. Dans ce but, au milieu même du soufre fondu, on introduit dans chaque compartiment une marmite M, au moyen d'une sorte de pince à crochets qui, dans la figure 192, est représentée contre le fourneau. Dans ces marmites, on a placé à l'avance un mélange d'azotate de soude et d'acide sulfurique à 52°. Échauffé par la flamme qu'engendre la combustion du soufre, ce mélange entre bientôt en réaction; il dégage d'abord de l'acide hyponitrique, puis de l'acide nitrique, et encore, à la fin, de petites quantités d'acide hyponitrique. Ces acides, sous l'influence de la température élevée du fourneau, se maintiennent à l'état gazeux, se mélangent à l'acide sulfureux formé, l'attaquent et s'échappent avec lui par le tuyau de dégagement.

Au sortir du fourneau F, les gaz sulfureux et nitriques ne pénètrent pas encore dans les chambres de plomb; il serait dangereux d'ailleurs de les y introduire avec la haute température qu'ils possèdent en ce moment; aussi, le tuyau en fonte T, par lequel ils s'échappent du fourneau, après s'être infléchi (fig. 191) pour devenir horizontal, traverse-t-il, sur une certaine longueur, un bac en bois BB′, où circule de *o* en *o′* un courant d'eau froide destiné non pas à refroidir complétement les gaz, mais seulement à abaisser légèrement leur température.

Moins chauds alors, les gaz débouchent par T dans la capacité inférieure de la colonne de coke C, à laquelle on donne le nom de

*dénitrificateur* ou *chambre dénitrante*. Cet appareil (fig. 193) se compose d'un cylindre de dimensions variables, formé tantôt de feuilles de plomb que soutient une charpente, tantôt de pierres inattaquables par les acides. A la partie inférieure de cette colonne, là où débouchent par le tuyau M (T de la figure 191) les gaz sulfureux et nitriques, est ménagée une capacité vide que ferme une grille G en fer enrobé de plomb. Sur cette grille, on accumule des morceaux de coke de moyenne grosseur, de manière à remplir le cylindre jusqu'à son extrémité supérieure. C'est par cette partie qu'a lieu l'introduction de l'acide sulfurique nitreux qui provient de la condensation des derniers produits des chambres. A cet effet, cet acide, par un mécanisme que nous examinerons bientôt, est conduit jusqu'au vase de Mariotte V, d'où il s'écoule d'une manière lente et continue au moyen du tube en plomb T. Celui-ci vient déboucher dans une sorte d'entonnoir carré H, au milieu duquel se trouve fixée une pièce spéciale. C'est une sorte de trémie K, formée de trois planchettes, dont les deux extrêmes forment entre elles un angle obtus que la troisième divise en deux parties égales; cet appareil est mobile. Les deux extrémités de l'arête angulaire, formée par les trois planchettes, portent des pivots fixés dans les deux parois opposées de l'entonnoir H. L'acide sulfurique nitreux, coulant par le tuyau T, vient remplir d'abord l'un des deux compartiments de la trémie mobile; lorsque celui-ci est plein, la trémie, entraînée par le poids de l'acide, bascule, et le liquide se déverse dans l'entonnoir pour pénétrer par le tube T′ dans la colonne. En même temps, l'autre compartiment de l'appareil se remplit pour basculer à son tour, et ainsi de suite, de telle sorte que l'écoulement continu du flacon V se transforme en écoulement intermittent. Le tube T′ vient déboucher et par suite amène l'acide sulfurique nitreux dans une sorte de poche, fermée à la partie supérieure par un couvercle AF formant fermeture hydraulique, et terminée à la partie inférieure par une pomme d'arrosoir qui laisse finalement écouler en pluie fine l'acide sulfurique nitreux sur la colonne de coke.

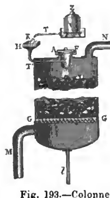


Fig. 193.—Colonne dénitrante.

Au contact des gaz chauds, cet acide est débarrassé des com-

posés nitreux qu'il renferme, et ceux-ci, se réduisant en vapeurs, pénètrent par l'ouverture *m* (fig. 191 et 194) dans les chambres de plomb avec l'acide sulfureux et les composés nitriques dont ils viennent enrichir la proportion. En même temps, l'acide dénitrifié s'écoule par le tuyau *t* et se rend par une pente calculée au réservoir commun.

C'est dans les chambres de plomb, où les gaz sont maintenant parvenus, que, par le concours des différents agents que nous avons cités plus haut, s'effectue la formation de l'acide sulfurique. Ces chambres varient beaucoup suivant les usines, quant à leur nombre et à leur dimension. Celle que nous décrivons est unique, mais divisée en trois compartiments par deux rideaux en plomb R, R′ qui, descendant du haut de la chambre, viennent à la partie inférieure plonger dans l'acide sulfurique qui en recouvre le sol. Près de chacun d'eux s'élève un large tuyau en plomb soutenu par trois fortes barres de fer enrobées également de plomb. Ces tuyaux *tt′* sont échancrés à la partie inférieure et s'infléchissent à leur extrémité supérieure de manière à pénétrer les rideaux R, R′, et à établir ainsi la communication entre les chambres A et A′, A′ et A″. A l'extrémité de celle-ci est placée une ouverture *m‴*, dans laquelle s'engage un large tuyau en plomb T′ et par où s'effectue le départ du gaz. Nous examinerons bientôt le rôle de cette partie de l'appareil, mais il nous faut d'abord revenir aux chambres de plomb.

Au moment où les gaz, par l'ouverture *m*, pénètrent dans les chambres, ils sont formés presque exclusivement d'acide sulfureux, d'acide hyponitrique, d'acide nitreux et d'air en excès ; sans doute la masse renferme déjà de l'acide sulfurique et contient encore de l'acide nitrique non réduit, mais ces deux produits ne représentent alors qu'une faible proportion de la masse totale. Aussitôt qu'ils ont pénétré dans le premier compartiment A de la chambre, ces gaz, dont la température, malgré le refroidissement qu'ils ont subi, est encore assez élevée, rencontrent des jets de vapeur *vv* qui pénètrent par les parois en plomb de la chambre. Sous l'influence de cette vapeur, les réactions que nous avons exposées plus haut commencent ; l'acide sulfureux s'oxyde aux dépens des composés nitriques, et ceux-ci, réduits alors à l'état d'acide nitreux, se trouvent immédiatement régénérés par l'action de l'eau. En même temps, le bioxyde d'azote qu'engendrent ces réactions diverses est transformé en acide hyponitrique par l'action de l'oxygène atmosphérique qui, attiré par

la cheminée d'appel terminant tout l'appareil, traverse les foyers à soufre et pénètre dans les chambres avec les autres gaz. L'acide sulfurique prend donc naissance; entraîné par la vapeur d'eau

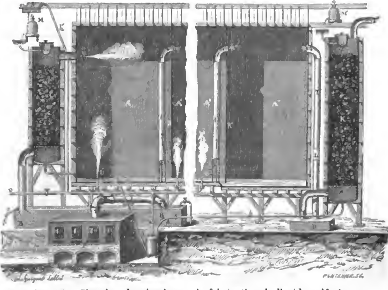


Fig. 194.—Chambre de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique.

F, foyer à soufre.
T, tuyau de depart du gaz.
B, bac refrigerant.
C, colonne de coke, dénitrificateur.
A, A′, A″, chambres de plomb.
R R′, rideaux en plomb séparant les chambres.
*t*, *t′*, T′, chemin suivi par les gaz.
*v*, *v*, *v*, arrivee de la vapeur d'eau.
K, colonne de coke où s'absorbent les vapeurs nitreuses.
MM′, Vase de Marlotte.

qui se condense par suite de l'abaissement de sa température, il ruisselle à l'état très-hydraté sur les parois et vient former sur le sol de la chambre une couche d'une certaine épaisseur.

Après avoir séjourné quelque temps dans ce premier compartiment, les gaz, appelés par la cheminée dont nous parlions à l'instant, montent dans le tuyau *t* en suivant le sens indiqué par les flèches et pénètrent par *m′* dans le second compartiment A′. (Dans notre figure, il faut supposer ce compartiment placé entre les deux sections des parois de la chambre de plomb.) Ce compartiment est, des trois, le plus important; aussi, en général, possède-t-il des dimensions plus considérables que les deux autres, c'est-à-dire que la distance entre les deux rideaux R, R′ qui le terminent est plus grande que celle qui sépare l'un d'eux de la paroi

opposée de la chambre. C'est dans ce compartiment que se forme la majeure partie de l'acide sulfurique ; les gaz y séjournent longtemps et la vapeur d'eau y afflue de tous côtés. Une fois formé, l'acide, comme dans le compartiment A, ruisselle sur les parois et se répand sur le sol de la chambre ; on remarquera d'ailleurs que le rideau R ne descendant pas complétement jusqu'au sol de celle-ci, l'acide peut circuler de A en A', et que, par suite, il possède, dans les deux compartiments, le même niveau et la même profondeur.

Du compartiment A' les gaz passent dans le compartiment A'' ; le sol de celui-ci est d'un degré plus bas que celui des deux autres, disposition dont il est facile de comprendre le but, car c'est en ce point que doit se rendre par la pente de l'appareil tout l'acide formé par les réactions précédentes, ainsi que celui que nous avons vu se dénitrifier dans la colonne C. Dans ce compartiment A'', il n'est plus nécessaire d'envoyer de la vapeur d'eau, les réactions, en effet, y sont à peu près terminées, et le véritable but de son emploi est de maintenir plus longtemps les gaz restants en contact et de permettre autant que possible la condensation de l'acide sulfurique formé.

Au sortir du compartiment A'', c'est-à-dire après avoir quitté les chambres de plomb, les gaz qui ne renferment plus sensiblement d'acide sulfureux, et sont alors composés surtout d'azote atmosphérique et de vapeurs nitreuses, descendent par le tuyau T' dans un réservoir en plomb D, où viennent se condenser les dernières portions d'acide sulfurique. Sur le parcours de ce tuyau T' se trouve luté un manchon en verre L qui, par la nature transparente de ses parois, permet d'examiner la couleur des gaz sortant des chambres. Ceux-ci doivent présenter une coloration jaune orangé due à la présence de l'acide nitreux qui, n'ayant pas concouru aux réactions précédentes, s'échappe des chambres à l'état de vapeurs. Du réservoir D, ces gaz mélangés remontent par un tuyau coudé T'' dans l'appareil où doit avoir lieu la condensation des vapeurs nitreuses.

Cet appareil est l'une des parties les plus importantes de l'ensemble que nous décrivons ; en effet, parmi les produits qui concourent à la production de l'acide sulfurique, les plus dispendieux sont les composés nitriques, chargés de fournir à l'acide sulfureux l'oxygène que réclame son oxydation. On conçoit, par suite, l'économie que peut présenter dans le travail la récupération des composés nitreux qu'ils forment par leur réduction, et ce

sont précisément ces composés qui, en partie du moins, s'échappent par le tuyau T''. Pendant longtemps, l'industrie se vit contrainte à les perdre dans l'atmosphère, mais grâce à Gay-Lussac et à M. Lacroix, elle est, aujourd'hui, en possession d'une méthode qui permet de les condenser pour les faire rentrer ensuite dans la fabrication.

Cette méthode est basée sur la solubilité de l'acide nitreux dans l'acide sulfurique et sur la production d'une combinaison entre ces deux corps; l'appareil dans lequel on l'exécute est une colonne de coke constamment arrosée d'acide sulfurique marquant 62° ou 64° à l'aréomètre de Baumé, et à la partie inférieure de laquelle arrivent les gaz nitreux. Cette colonne K, dont l'appareil dénitrificateur C, placé en tête de l'appareil, n'est qu'une copie, possède une hauteur de 8 à 10 mètres sur une largeur de 1m50; à son extrémité supérieure, l'acide sulfurique à 62° ou 64° s'écoule d'un vase de Mariotte M' (fig. 194) et tombe par intermittence sur la colonne de coke K, au moyen d'une trémie à bascule exactement semblable à celle que nous avons décrite pour le dénitrificateur C. Les gaz, formés d'oxygène et d'azote atmosphériques et d'acides hyponitrique et nitreux, arrivent sous la grille placée au bas de cette colonne par le tuyau T''. L'acide sulfurique, circulant à travers la masse spongieuse du coke, rencontre sur une large surface les gaz qui la traversent, se charge des composés nitreux et en absorbe jusqu'à 3 ½ pour 100 de son poids, de telle sorte que l'oxygène et l'azote atmosphériques, débarrassés de ces composés, s'échappent seuls par le tuyau T''' qui les conduit directement à la grande cheminée d'appel de l'usine. Sur le parcours de ce tuyau se trouve enchâssé un manchon de verre semblable au manchon L placé sur le tuyau T', et au moyen duquel on examine la coloration du gaz sortant de l'appareil. Quant à l'acide sulfurique nitreux, il coule à travers la grille placée à la partie inférieure de la colonne K. De là, un tuyau en plomb *hh* le conduit dans un réservoir également en plomb P. Dans ce réservoir pénètrent en outre deux autres tuyaux : l'un, qui entre par la partie supérieure, est une prise faite sur le tuyau de vapeur *vv*; un autre conduit *hh'*, soudé à la partie inférieure, se recourbe pour venir déboucher ensuite dans un bac S, dont le fond est en communication avec le vase de Mariotte M. Lorsqu'on ouvre le robinet de vapeur qui pénètre dans le réservoir P, la vapeur, pressant à la surface de l'acide sulfurique que celle-ci renferme, le fait remonter à travers le tuyau de plomb *h'h'* d'où il s'écoule dans le

bac S, puis de là dans le vase de Mariotte M, et enfin, au moyen de l'écoulement intermittent, dans le dénitrificateur C, où les gaz chauds le font repasser à l'état d'acide sulfurique ordinaire.

Telles sont les diverses phases de la fabrication de l'acide sulfurique; tout le produit formé, qui n'est autre qu'un hydrate d'acide sulfurique marquant 52° environ, se réunit sur le sol du compartiment A″, d'où un tuyau ordinaire en plomb, pénétrant dans la chambre à une distance déterminée du sol, le conduit à un réservoir également en plomb. C'est de ce réservoir que finalement on doit l'extraire, soit pour l'entouriller, c'est-à-dire pour le mettre dans les bouteilles, soit pour le concentrer, comme nous le verrons bientôt.

Il est souvent nécessaire, pendant le travail, de connaître la hauteur, l'état de concentration, de pureté même de la couche d'acide sulfurique qui se trouve dans la grande chambre. Celle-ci est dans ce but munie de plusieurs ouvertures dont la disposition est aussi simple qu'ingénieuse. En ces points, la lame de plomb *aa*, qui forme la paroi de la chambre, s'infléchit, se trouve disposée en soufflet, de manière à former une fermeture hydraulique. Dès lors une partie du sol de la chambre se trouve placée en dehors même de celle-ci; le niveau de l'acide est d'ailleurs le même dans le petit bassin extérieur ainsi formé que dans l'intérieur de la chambre, et par suite il est facile soit de syphonner en ce point une certaine quantité d'acide pour en examiner les propriétés, soit d'évaluer la quantité d'acide contenue dans la chambre en mesurant la hauteur de niveau dans le bassin, au moyen d'une lame de plomb divisée en centimètres qu'on y plonge verticalement.

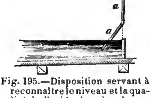


Fig. 195.—Disposition servant à reconnaître le niveau et la qualité de l'acide des chambres.


Fig. 196.— Écoulement constant d'acide sulfurique servant à vérifier la marche du travail.

Une autre disposition, supérieure encore à cette dernière, est employée dans quelques usines pour vérifier à tout moment la marche du travail, la valeur et la concentration de l'acide sulfurique formé. Voici en quoi elle consiste : sur la paroi intérieure de la chambre, on dispose deux petites gouttières en

plomb, se croisant sous un angle obtus, et offrant à peu près la forme d'un accent circonflexe renversé. Au sommet de cet angle pénètre un tube recourbé en plomb, dont l'extrémité inférieure débouche dans un vase en verre placé sur un support en plomb. L'acide sulfurique, ruisselant sur les parois de la chambre, coule dans ces gouttières, puis de là dans le tube courbé et dans le vase en verre où, par suite, se maintient un courant continu d'acide. Un aréomètre plongé dans ce vase permet d'évaluer à tout moment la concentration de l'acide dont on peut, en outre, prélever un échantillon au moyen d'une pipette ordinaire.

### FABRICATION PAR LES PYRITES.

Le procédé que nous venons de décrire est, dans son principe du moins, et sauf quelques modifications sur lesquelles nous reviendrons bientôt, le plus usité aujourd'hui, mais il n'est pas le seul. A côté de lui a pris place et grandit chaque jour une autre méthode qui demande non plus au soufre libre, mais aux sulfures métalliques, l'acide sulfureux dont elle a besoin. Cette méthode, dont la première pensée est due à Clément Desormes, fait tous les jours de nouveaux progrès, et elle a acquis, surtout dans le midi de la France et en Allemagne, une importance telle que nous devons la ranger dès à présent à côté de celle qui emploie le soufre.

Sa théorie ne nous arrêtera pas longtemps ; en effet, une fois l'acide sulfureux formé, tout s'y passe comme dans la première méthode que nous avons décrite ; l'acide sulfureux s'oxyde de la même façon dans des chambres de plomb, etc. Quant à la production de l'acide sulfureux, elle est des plus simples : sous l'influence de l'oxygène atmosphérique et d'une température modérément élevée, les sulfures métalliques se *grillent* et laissent dégager le soufre qu'ils contiennent, ou tout au moins la plus grande partie de celui-ci à l'état d'acide sulfureux.

Les sulfures métalliques les plus employés dans ce but sont les sulfures de fer (marcassite, sperkise), le sulfure de cuivre (chalkopyrite), le sulfure de zinc (blende), et même le sulfure de plomb (galène). La diversité des sulfures employés rend variables les détails du grillage, la température qu'il nécessite, etc. ; mais le fond est toujours le même, et il nous suffira d'exposer ce qui est relatif à l'un d'eux pour qu'on en déduise aisément les méthodes qui se rapportent aux autres.

D'après ce qui précède, nous n'avons d'ailleurs à nous occuper

que d'une partie de la fabrication, *le grillage;* car une fois cette opération effectuée, la marche du travail, la théorie, les appareils, tout est identiquement semblable à ce que nous avons dejà vu pour la fabrication par le soufre.

Nous examinerons trois méthodes de grillage : la première brûle les pyrites en poudre; la seconde les brûle concassées en morceaux; la troisième, enfin, réunit dans un même appareil les deux méthodes précédentes.

1° *Grillage en poudre.*—Des trois procédés, celui-ci est le moins usité à cause de la dépense de combustible qu'il exige. Du reste, le four employé pour le grillage est, dans ce cas, à peu près identique à celui dont on fait usage pour la combustion du soufre. Sur une cuvette en tôle on charge la pyrite assez finement pulvérisée; cette cuvette est surmontée d'une voûte surbaissée en briques et se trouve placée sur un foyer ordinaire. Une buse, placée à l'extrémité de la voûte, conduit les gaz dans un large tuyau, d'où ils se rendent dans les chambres de plomb. Quand la cuvette est chargée d'une quantité de minerai variable avec ses dimensions, mais formant habituellement une couche de 5 à 10 centimètres, on allume le combustible dans le foyer, de manière à déterminer la combustion du soufre que renferment les sulfures; on agite fréquemment avec un râteau en fer de façon à renouveler les surfaces, et l'on prolonge l'opération jusqu'à ce que la plus grande partie du soufre soit transformée en acide sulfureux. Six heures sont habituellement nécessaires pour que cette réaction s'accomplisse. Sous le four se trouve une cavité en briques qu'on appelle *la cave,* et dans laquelle, au bout de ces six heures, on fait tomber le minerai imparfaitement brûlé. Celui-ci conserve longtemps sa chaleur, et la combustion lente qui se produit alors donne naissance à une nouvelle quantité d'acide sulfureux qui, traversant le fourneau, va rejoindre dans le tuyau de dégagement celui qui provient de la combustion vive.

2° *Grillage en morceaux.*—La deuxième méthode est la plus employée; c'est d'elle surtout que l'on fait usage dans le midi de la France. Dans ce procédé, le minerai lavé, débarrassé de sa gangue, est bocardé, réduit en morceaux de la grosseur d'une noix environ. C'est dans cet état qu'on l'introduit dans les fours coulants qui servent au grillage. Ceux-ci sont construits en briques et formés de deux murs, réunis par une voûte de plein cintre; leur hauteur est de $1^{m},20$ environ, leur profondeur un peu plus considérable et leur largeur moitié moindre. Au tiers de la hau-

teur à peu près, une grille C divise le four en deux parties : l'une A est destinée à recevoir la charge de minerai, l'autre B remplit l'office de cave ; c'est là que s'achève la combustion. Une ouverture O, fermée par un couvercle mobile M, est disposée au centre de la voûte, et une buse D, qui peut se fermer par un registre, entraîne les gaz dans les chambres.

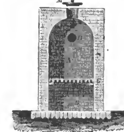


Fig. 197.—Four coulant pour le grillage des pyrites.

L'opération est conduite de la manière suivante : on commence par fermer, au moyen du registre dont nous venons de parler, la buse D ; puis on charge par l'ouverture O une certaine quantité de combustible auquel on met le feu. Le tirage se fait alors par l'ouverture O, et les gaz produits par la combustion du charbon ne se rendent pas dans les chambres. Lorsque, grâce au combustible, les parois du four ont atteint la température du rouge, on débarrasse le foyer des cendres et de la braise, puis on charge par l'ouverture O une quantité déterminée de minerai, habituellement 50 kilogr. environ. On ouvre le registre de la buse, et enfin on place le couvercle M. Échauffées par les parois du four, les pyrites se décomposent et brûlent sous l'action du courant d'air qui arrive par B. L'acide sulfureux et l'air en excès passent ensuite dans les chambres au moyen d'un large tuyau en fonte. Lorsque l'opération touche à sa fin, on introduit un ringard entre les barreaux de la grille, on fait tomber en B la pyrite presque complètement grillée, et, tandis que le soufre qu'elle contient encore achève de s'y brûler, on introduit par O une nouvelle charge de minerai, et l'on continue l'opération de la même manière, sans qu'il soit nécessaire d'employer une nouvelle quantité de combustible. En effet, la chaleur même, développée par la décomposition de la première charge de pyrites et communiquée par celles-ci aux parois du four, suffit pour entretenir la combustion, de telle sorte que le four une fois échauffé, si l'on fait convenablement des charges successives de minerai, celles-ci se grillent d'elles-mêmes.

Les fours, dont l'industrie du Midi fait usage pour le grillage des pyrites en morceaux, varient dans leurs formes et leurs dispositions. Nous ne les décrirons pas tous, car, le plus souvent, ils ne diffèrent du précédent que par quelques modifications de dé-

tail; cependant nous devons prêter notre attention aux dispositions suivantes, dont l'efficacité est grandement appréciée dans certains centres manufacturiers, et surtout dans le rayon de Marseille.

Dans cet appareil, le même four sert à la fois au grillage des pyrites et à la production des composés nitriques. Ce four, construit en briques, se compose de deux foyers A destinés au grillage; chacun de ces foyers est muni d'une grille formée de barreaux en fer carrés de 2 cent. ½ environ; ces barreaux sont

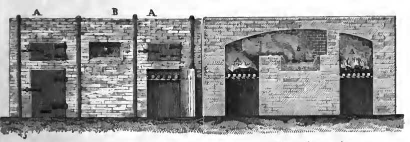


Fig. 198.—Four employé à Marseille pour le grillage des pyrites en morceaux.

aisément mobiles. Entre les deux foyers se trouve un bloc de grès inattaquable par les acides et dans lequel est creusée une cavité rectangulaire B, destinée à recevoir le mélange de nitrate de soude et d'acide sulfurique, qui doit, par sa décomposition, fournir l'acide nitrique nécessaire à l'oxydation de l'acide sulfureux. Dans la paroi du four, placée en arrière, se trouve une buse rectangulaire par où s'échappent les produits gazeux. Les produits de la combustion du foyer A', ceux provenant de la


Fig. 199.— Plan du four à pyrites.

cavité B, sont directement entraînés par cette ouverture; quant à ceux du foyer A, ils y sont conduits au moyen d'un car-

neau construit dans le four même et fermé par un petit mur en briques H, dont le plan horizontal du four indique bien la disposition.

Pour faire usage de ce four, on commence par échauffer les deux foyers A, A′ au moyen d'un combustible ordinaire; un registre placé sur le parcours de la cheminée, qui conduit les gaz du four aux chambres de plomb, intercepte le passage des produits de la combustion que l'on dirige aisément alors dans l'atmosphère. Lorsque la température du four est assez élevée pour que les pyrites puissent y brûler d'elles-mêmes, on introduit dans chaque foyer 150 kilogr. environ de *pyrites grêles,* c'est-à-dire concassées en morceaux de la grosseur d'une pomme; sous l'influence de cette température, la combustion se produit spontanément; l'oxygène atmosphérique pénètre dans le four en traversant les grilles et transforme le soufre des pyrites en acide sulfureux. Celui-ci, avant même d'arriver à la cheminée, et, par suite, bien avant de pénétrer dans les chambres de plomb, se mélange avec les produits nitriques qui se dégagent en B, et proviennent de la décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur du four. Au moyen des portes, on régularise l'entrée de l'air dans les appareils, de manière à augmenter ou diminuer, suivant les besoins, l'activité du tirage, et par suite l'énergie de la combustion. De temps en temps, l'ouvrier chargé de ce travail remue les pyrites en ignition, afin d'en renouveler les surfaces et de multiplier les points de contact avec l'air. Au bout de trois ou quatre heures, la plus grande partie du soufre est brûlée, et les pyrites ne dégagent plus d'acide sulfureux, quoiqu'elles renferment encore une certaine quantité de soufre qui n'est pas moindre de 10 à 15 pour 100, mais dont la combustion est à peu près impossible, à cause de la grosseur qu'on est forcé de donner aux morceaux de pyrite. Lorsque le travail est parvenu à ce point, l'ouvrier les enlève, au moyen d'une pince courbe terminée en fourche, et les remplace par des morceaux de pyrite neuve, en ayant soin de laisser toujours une certaine épaisseur de pyrite brûlée pour échauffer les pyrites qu'on ajoute et entretenir leur combustion. Cette partie de l'opération exige de la part de l'ouvrier auquel elle est confiée une grande habitude et un grand soin. En effet, c'est seulement par l'aspect de la matière en combustion qu'il peut reconnaître quels sont les morceaux privés de soufre susceptible de brûler dans ces conditions, et quels sont ceux qui en renferment encore; en un

mot, quels sont les morceaux qu'il faut défourner, quels sont ceux qu'il faut encore soumettre à la combustion.

Une fois le four en marche, on le charge constamment, de trois en trois heures, avec de nouvelles quantités de pyrites qui, par leur propre combustion, entretiennent dans le four une température suffisante. Un four semblable à celui que nous venons de décrire peut brûler en vingt-quatre heures 2,000 kilogr. de pyrites, soit 1,000 kilogr. sur chaque foyer.

Pendant le cours du travail, lorsque quelques morceaux de pyrite entrent en fusion et viennent obstruer la grille, l'ouvrier enlève quelques barreaux de celle-ci, de manière à faire tomber ces morceaux à la partie inférieure du four. Sans cette précaution, ces matières fondues, obstruant le passage de l'air à travers les barreaux, entraveraient bientôt la combustion des pyrites.

3° *Grillage simultané.* — Le troisième procédé est dû à MM. Usiglio et Dony; il a pour but de réunir les deux précédents en un même appareil. Pour y parvenir, le four coulant que nous avons décrit est surmonté d'une cuvette en fonte qui, elle-même, est fermée par une voûte surbaissée, construite en briques; de telle sorte que l'on opère dans deux fours superposés, dont l'inférieur n'est autre que celui dont on se sert pour brûler les pyrites concassées, et le supérieur celui qu'on emploie pour la combustion des pyrites en poudre. Tel est aussi l'usage de chacun d'eux; lorsque le four inférieur a été porté au rouge cerise, au moyen du combustible, comme il a été décrit plus haut, on y charge, par une ouverture latérale, la pyrite en morceaux qui s'allume et brûle. En même temps, la cuvette supérieure est chargée de pyrite pulvérisée, et la chaleur, dégagée par la combustion de l'étage inférieur, devient en très-peu de temps suffisante pour produire celle de l'étage supérieur. La pyrite est d'ailleurs traitée, dans l'un et l'autre étage, exactement comme si elle l'était isolément, d'après les méthodes que nous avons examinées.

Il est facile de concevoir que ce procédé présente, au moins en théorie, des avantages économiques. En effet, la pyrite en poudre est toujours mieux brûlée que la pyrite en morceaux, et la dépense de combustible est la cause principale qui fait préférer le deuxième procédé. Dans la méthode de MM. Usiglio et Dony, cette cause de dépense disparaissant, puisque la pyrite de l'étage inférieur suffit à chauffer celle de dessus, on peut réaliser à peu de frais un rendement plus considérable qu'en employant isolément l'une ou l'autre des deux méthodes de combustion.

### CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Au sortir des chambres, quelqu'ait été son mode de fabrication, l'acide sulfurique marque un faible degré, 50° ou 52° seulement. En cet état, il suffit à un assez grand nombre d'industries, surtout si le lieu de leur exploitation n'est point éloigné du lieu de production de l'acide. Mais souvent aussi, lorsque surtout il faut opérer des transports lointains toujours fort dispendieux, l'industrie demande un acide plus concentré, celui qu'on appelle l'acide commercial, qui marque 66° à l'aréomètre et se rapproche par sa composition de la formule $SO^3,HO$.

La concentration de l'acide sulfurique est une opération fort délicate et demande une assez grande habileté ; elle se fait en deux temps : dans le premier, une grande partie de l'excès d'eau est chassée par l'évaporation à l'air libre ; dans le second, les dernières portions sont enlevées par la distillation dans un alambic en platine. Les deux phases, d'ailleurs, sont l'une et l'autre basées sur la grande différence des points d'ébullition de l'eau et de l'acide, le premier se trouvant, comme chacun sait, à 100°, et le second à 325°.

L'acide à 52°, puisé dans les chambres, est conduit, soit par des caniveaux en pente, soit, lorsque la disposition de l'usine l'exige, par des pompes dont tous les organes sont en plomb, dans des chaudières construites en briques et recouvertes intérieurement d'épaisses lames de plomb ; ces chaudières sont de forme rectangulaire, elles mesurent 12 à 15 mètres carrés et ont environ 35 centimètres de profondeur. Un foyer inférieur les échauffe, et souvent même, pour économiser le combustible, elles sont chauffées, les premières au moins, par la chaleur perdue des foyers à soufre. Deux et quelquefois un plus grand nombre de ces chaudières sont disposées en gradins les unes à la suite des autres ; elles communiquent entre elles deux à deux par un syphon dont la courte branche plonge dans la chaudière supérieure, tandis que la branche longue débouche dans une éprouvette à dégorgeoir que l'on peut élever ou abaisser. De cette façon, le niveau de l'éprouvette, c'est-à-dire celui de l'écoulement, se rapproche ou s'éloigne de celui de la chaudière supérieure, et l'écoulement dans la chaudière inférieure est rendu plus ou moins rapide.

Sous l'influence de la chaleur à laquelle il est soumis dans ces chaudières, l'acide se concentre, perd une partie de son eau et

arrive assez rapidement à 60°. C'est dans cet état qu'on l'introduit dans l'appareil de platine pour l'amener à 66°.

Cet appareil se compose d'un alambic entièrement en platine, métal inattaquable par l'acide sulfurique à la température d'ébullition de ce corps. Il porte plusieurs appendices, dont deux surtout sont importants : l'un est un tube en platine plongeant jusqu'au fond de la chaudière, et permettant de syphonner et d'entraîner au dehors l'acide concentré qu'elle renferme ; l'autre est un serpentin en plomb s'adaptant à la cucurbite et par lequel s'échappent et se condensent les vapeurs d'eau chargée d'acide entraîné mécaniquement pendant la concentration et désignées habituellement sous le nom de *petites eaux*.

A est l'alambic en platine, chauffé sur un fourneau B muni d'une cheminée particulière C ; D est un étui en platine descendant dans l'intérieur de la chaudière, et dans lequel se meut un

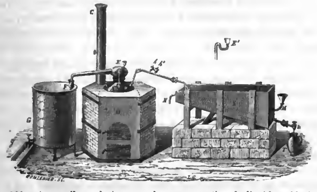


Fig. 200.—Appareil en platine pour la concentration de l'acide sulfurique.

flotteur à boule creuse, également en platine et indiquant le niveau de l'acide dans l'alambic. E est un tube à trois courbures que la figure montre isolément en E', qui pénètre dans l'intérieur de l'alambic et y descend jusqu'au niveau que l'acide doit occuper ; F est le serpentin en plomb placé dans un réfrigérant et autour duquel circule constamment, de bas en haut, un courant d'eau froide ; enfin, en H, le syphon pénètre dans l'alambic et descend jusqu'à une distance de 1 ou 2 centimètres du fond. Ce syphon porte deux petits entonnoirs *h* et *h'* que l'on bouche avec des obturateurs en platine et qui servent à amorcer ; il traverse ensuite une caisse inclinée en bois K, munie de plomb intérieur

rement et dans laquelle un courant d'eau froide circule de M en N. La partie du syphon qui plonge dans la caisse tantôt est formée d'un tube unique, tantôt se bifurque en deux tubes qui se réunissent ensuite à la sortie ; quelquefois même, d'après les conseils de Bréant, elle porte quatre tubes; mais ce dernier mode n'est pas usité.

La concentration peut, avec cet appareil, être intermittente ou continue ; nous examinerons successivement les deux cas.

*Concentration intermittente.*—Le premier mode permet d'obtenir l'acide à son maximum de concentration, mais il offre aussi quelques inconvénients. Pour le pratiquer, on introduit par l'entonnoir E de l'acide à 60°, de manière à remplir les trois quarts de la chaudière A. Le niveau intérieur est indiqué par la hauteur du flotteur D. On chauffe graduellement ; la vapeur d'eau entraînant des vapeurs d'acide s'échappe dans le serpentin, et, après s'être condensée, sort par le robinet *g* d'où elle tombe dans un caniveau en plomb qui la reconduit aux chambres. Plus l'opération avance, plus la densité des petites eaux augmente, et finalement elles arriveraient à n'être plus formées que d'acide sulfurique à 66°. C'est là chose facile à comprendre, car la température augmente à chaque instant. On peut donc connaître l'état de concentration de l'acide d'après la densité des petites eaux ; et c'est, en effet, ainsi que l'on opère. On arrête généralement le feu lorsqu'elles marquent 50° environ à l'aréomètre de Baumé. On est sûr alors que l'acide restant dans l'alambic marque bien 66°.

Parvenu à ce point, l'ouvrier doit s'occuper de syphonner son acide. Dans ce but il ferme le robinet R, ouvre les deux entonnoirs *h* et *h'* en levant les tiges des obturateurs, et verse par *h'* de l'acide concentré jusqu'à ce que celui-ci sorte en excès par l'entonnoir *h*. Il est sûr alors que le tube tout entier, depuis le fond de la chaudière jusqu'en R, est rempli de liquide ; il rebouche *h* et *h'*, et il lui suffit alors d'ouvrir R pour que le syphon, faisant son office, par suite de la différence de niveau, l'acide de l'alambic vienne remplir la cruche T, d'où on la porte au magasin de remplissage des bonbonnes. La cruche T doit être placée sur un caniveau en plomb, permettant l'écoulement des quantités d'acide qui peuvent être accidentellement renversées.

Au moyen du syphon, on vide l'alambic jusqu'à quelques centimètres du fond, en se gardant bien de le vider entièrement. En effet, cette opération finie, on introduit par E une nouvelle quantité d'acide à 60° ; or, la température de celui-ci est de beaucoup

inférieure à celle de l'acide à 66° (325°C.), et ces différences de température, lorsqu'elles sont un peu exagérées, amènent des retraits considérables dans la paroi de platine, et la détériorent rapidement.

Nous avons dit, en commençant, que la méthode intermittente, si elle permet d'obtenir l'acide à 66°, offre par contre des inconvénients; ceux-ci résident d'abord dans la détérioration du vase de platine, dans la moins grande rapidité de l'opération, et enfin dans la dépense plus grande en combustible.

*Concentration continue.* — La méthode continue repose sur la différence de densité de l'acide concentré et de l'acide aqueux. Elle ne permet généralement d'obtenir que de l'acide à 64°,5 ou 65°, mais elle exige moins de combustible, et l'appareil ne subissant pas de refroidissements rapides présente moins de chances de détérioration. Pour la mettre en pratique, on commence par remplir l'alambic comme dans le cas où l'on opère par intermittence; puis la concentration finie, le syphon amorcé, on ouvre le robinet R et on laisse écouler l'acide concentré; mais en même temps on fait arriver en E un filet d'acide à 60°. La difficulté consiste à bien régler le filet d'arrivée sur le filet de sortie; car à partir de ce moment, l'écoulement par R ne doit pas s'arrêter, non plus que celui qui a lieu en E. En effet, l'acide concentré occupe le fond de l'alambic, et c'est là que va le chercher le syphon H. Le tube E, au contraire, n'arrive qu'à la surface du liquide, de telle sorte que l'acide à 60° se maintient à ce point par suite de sa densité moindre, et se concentre, en un mot, sur un bain d'acide concentré. Lorsque cet acide aura perdu son eau, l'acide du fond s'étant partiellement écoulé, il baissera lui-même de niveau, une nouvelle couche d'acide à 60° viendra s'y superposer, et ainsi de suite.

Telles sont les deux marches que l'on suit pour la concentration de l'acide sulfurique des chambres. Disons, en terminant, que la méthode continue est la plus généralement employée, et qu'on ne fait guère usage de la méthode intermittente que pour préparer l'acide que l'on désigne sous le nom d'*extra-concentré*, et qui se vend toujours 4 à 5 francs par 100 kilogr. plus cher que l'acide ordinaire.

### DÉTERMINATION DE L'ÉTAT DE CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Nous n'avons pas à nous occuper ici des procédés chimiques ou physiques mis en usage pour déterminer la valeur de l'acide sul-

furique, ils ont été déjà décrits (voir l'Introduction : *Acidimétrie*); nous nous contenterons de donner ici, d'après Vauquelin et Darcet, un tableau indiquant les quantités proportionnelles d'eau et d'acide, et la densité vraie correspondant aux différents degrés acidimétriques de l'aréomètre Baumé.

| DEGRÉS de l'aréomètre de Baumé. | QUANTITÉS d'acide sulfurique hydraté $SO^3,HO$ pour 100. | QUANTITÉS d'eau pour 100. | DENSITÉ de l'acide l'eau = 1. |
|---|---|---|---|
| 66 | 100 | 0 | 1,842 |
| 60 | 82,34 | 17.66 | 1,717 |
| 55 | 74,32 | 25,68 | 1,618 |
| 54 | 72,70 | 27,30 | 1,613 |
| 53 | 71,17 | 28,83 | 1,586 |
| 52 | 69,30 | 30,70 | 1,566 |
| 51 | 68,30 | 31,70 | 1,550 |
| 50 | 66,45 | 33,55 | 1,532 |
| 50 | 66,45 | 33,55 | 1,524 |
| 49 | 64,37 | 35,63 | 1,515 |
| 48 | 62,80 | 37,20 | 1,500 |
| 47 | 61,32 | 38,68 | 1,482 |
| 46 | 59,85 | 40,15 | 1,466 |
| 45 | 58,02 | 41,98 | 1,454 |
| 40 | 50,41 | 49,59 | 1,375 |
| 35 | 43,21 | 56,79 | 1,315 |
| 30 | 36,52 | 63,48 | 1,260 |
| 25 | 30,12 | 69,88 | 1,210 |
| 20 | 24,01 | 75,99 | 1,162 |
| 15 | 17,39 | 82,61 | 1,114 |
| 10 | 11,73 | 88,27 | 1,076 |
| 0 | 6,60 | 93,40 | 1,023 |

### MODIFICATIONS DIVERSES APPORTÉES OU PROPOSÉES AUX MÉTHODES PRÉCÉDENTES.

Les procédés que nous venons de décrire pour la production de l'acide sulfurique, soit par la combustion du soufre, soit par le grillage des pyrites, peuvent être considérés comme des types de fabrication, et rendent parfaitement compte de la formation de cet important produit; mais on a apporté et l'on propose chaque jour de nombreuses modifications, dont les unes sont heureusement employées, dont les autres, au contraire, ne reçoivent aucune application.

Nous allons passer successivement en revue les plus importantes de ces modifications, nous arrêtant même à celles qui, tout en n'étant pas appliquées, présentent cependant une cer-

taine valeur. Afin de mettre de l'ordre dans cette étude, nous examinerons l'une d'après l'autre chacune des phases du travail, avec toutes les modifications qui s'y rapportent.

*Foyers à soufre.*—Les foyers à soufre tels que nous avons décrits sont aujourd'hui les plus usités; cependant, dans certaines usines, la disposition adoptée pour leur construction est un peu différente. Dans plusieurs d'entre elles, en effet, le plafond du four, au lieu d'être formé par une plaque de fonte épaisse, fait partie de la construction en briques. Dans ce cas, en général, chacun des compartiments destinés à la combustion du soufre est fermé latéralement par de petits murs en briques, de manière à former un foyer spécial, couvert à la partie supérieure par une voûte surbaissée également en briques.

En outre, pendant longtemps les foyers à soufre ont offert une disposition particulière, qu'un petit nombre d'usines possèdent encore, malgré les inconvénients qu'elle comporte. Sur chaque foyer, comme le montre la fig. 201, se trouvait disposé un générateur à vapeur chauffé directement par la flamme du soufre avec laquelle il se trouvait en contact par sa paroi inférieure; malgré l'économie de combustible qu'elle présentait, cette disposition est aujourd'hui généralement, et avec raison, abandonnée par les industriels. Avec ce système, la fonte qui forme l'enveloppe du générateur se sulfure au contact des vapeurs du soufre, et le sulfure produit se détache en écailles, de telle sorte que la chaudière s'use avec une très-grande rapidité. L'économie de combustible, réalisée pour la production de la vapeur, est donc largement compensée par l'usure rapide des chaudières. Aussi préfère-t-on, en général, disposer les générateurs sur des foyers à combustible ordinaire, et fermer la partie supérieure du foyer à soufre par une voûte surbaissée en briques ou une plaque de fonte épaisse.

Cependant, en général, et surtout lorsque le plafond du four est en maçonnerie, on ne perd pas pour cela la chaleur de combustion du soufre. On la retrouve en disposant par-dessus cette voûte en briques des bassins en plomb, dans lesquels commence la concentration de l'acide des chambres. C'est de là qu'on le syphonne pour le conduire aux bassins chauffés par le combustible et finalement au vase de platine.

Quelquefois aussi on dispose sur les foyers à soufre des bassins en briques cimentées que l'on remplit d'eau. Celle-ci, s'échauffant sous l'influence de la chaleur de combustion du soufre, présente le double avantage de refroidir les gaz trop chauds à leur sortie

du four, et de donner de l'eau chaude que l'on envoie à une température déjà élevée dans les générateurs à vapeur.

Les foyers à soufre ont d'ailleurs, dans toutes les usines, à peu près les mêmes dimensions; la charge qu'ils comportent est habituellement de 50 kilogr.; six heures suffisent à la conversion complète de ceux-ci en acide sulfureux.

Quant à l'association des foyers entre eux, elle varie depuis deux jusqu'à huit ou même dix, suivant la dimension des chambres de plomb auxquelles ils correspondent, leur nombre dépendant évidemment de la quantité de soufre qui doit y être transformée en acide sulfurique et qui, par suite, doit être brûlée.

2° *Agent oxydant.*—Nous arrivons à l'un des points les plus délicats, en même temps que l'un des plus importants de la fabrication. En effet, l'acide nitrique ou les nitrates auxquels on s'adresse toujours sont d'un prix élevé, et jouent, par suite, un grand rôle dans le compte de revient de l'acide sulfurique. Deux méthodes sont aujourd'hui seules employées : l'une fait arriver dans les chambres de plomb de l'acide nitrique, ou mieux des composés nitreux déjà mélangés à l'acide sulfureux, et provenant de la décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique au milieu même du foyer; l'autre introduit directement dans les chambres de l'acide nitrique liquide. Mais, avant que l'industrie en fût arrivé à ce point, beaucoup d'autres méthodes avaient été expérimentées. La plus ancienne consistait à mélanger simplement de l'azotate de potasse (salpêtre) avec le soufre en combustion. Sous l'influence de la chaleur, cet azotate se décomposait en dégageant du bioxyde d'azote et de la vapeur nitreuse qui pénétrait dans les chambres en même temps que l'acide sulfureux; mais on dut renoncer à ce moyen : l'azotate de potasse n'était pas entièrement décomposé, et les quantités employées se trouvaient par suite être beaucoup trop considérables.

Un autre qui mérite l'attention consistait à introduire dans l'appareil un courant de gaz nitreux obtenu en attaquant l'amidon par l'acide azotique; on reconnut bientôt que, par suite des interruptions forcées qu'entraînait ce moyen, le rendement était inférieur et la dépense plus grande.

Aujourd'hui enfin, ou bien on opère d'après la méthode que nous avons décrite, ou bien on introduit directement dans les chambres de plomb de l'acide nitrique liquide. Cette disposition, représentée fig. 201, est la suivante : Après avoir séjourné dans une première chambre en plomb O, où ils rencontrent un pre-

mier jet de vapeur arrivant des générateurs V,V′, que nous supposons ici placés sur les foyers à soufre, les gaz passent, au moyen d'un tuyau *a*, dans une deuxième chambre A. Là se trouve une sorte de château-d'eau en poterie, sur lequel l'acide nitrique coule en nappe large et peu épaisse. Un tuyau recourbé en plomb

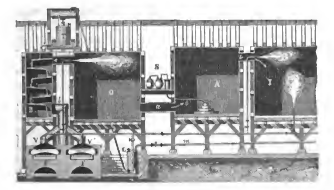


Fig. 201.—Ancienne disposition des chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique.

va chercher cet acide dans des bouteilles S, placées en dehors de la chambre, pour le déverser sur cette sorte de cascade en poterie. Au contact de l'acide sulfureux, cet acide azotique se réduit; il est d'ailleurs entraîné par la vapeur d'eau et pénètre ensuite avec tous les autres gaz dans la grande chambre I, où ceux-ci, par leur contact prolongé, engendrent la presque totalité de l'acide sulfurique formé.

La méthode que nous avons décrite en premier lieu, et qui consiste à produire les composés nitriques dans le four lui-même, peut subir quelques légères modifications. Ainsi, dans quelques usines, aux marmites en fonte on substitue des tiroirs en tôle, glissant sur des traverses en fer et venant s'appuyer sur de petits massifs cubiques, disposés dans ce but. Les tiroirs sont placés à peu de distance de la flamme du soufre; il s'échauffent et marchent absolument comme les marmites dont nous avons parlé.

L'appareil destiné à produire la dénitrification de l'acide sulfurique nitreux peut également affecter des formes diverses; celle que nous avons décrite paraît jusqu'ici la plus avantageuse et la plus simple; cependant, dans un grand nombre d'usines, cet appareil

consiste en une première chambre de plomb B (fig. 201), à la partie inférieure de laquelle les gaz arrivent par le tube *b*; à la partie supérieure, un flacon de Mariotte T laisse écouler l'acide sulfurique nitreux d'une manière continue, et celui-ci se déverse en cascade sur des tablettes alternantes en bois recouvert de plomb, où l'action des gaz chauds le dénitrifie rapidement.

Une disposition récemment proposée consiste à employer un appareil dénitrificateur encore différent. C'est une petite chambre en grès ou granit inattaquable, qui pénètre par une paroi dans la chambre de plomb. L'acide sulfurique nitreux arrive du flacon P par le tuyau en plomb R; son arrivée est réglée par le robinet Q. Une prise de vapeur SS, faite sur le tuyau CC et terminée en forme d'arrosoir, injecte dans la chambre la vapeur d'eau qui décompose l'acide sulfurique nitreux, entraîne par le tuyau T les produits nitreux et laisse, par le tuyau V, écouler sur le sol de la chambre de plomb l'acide sulfurique dénitrifié.

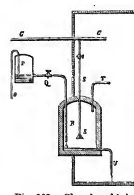


Fig. 202.—Chambre dénitrante en grès.

La quantité d'agent oxydant dont on fait usage varie beaucoup avec la marche des appareils, et surtout avec la perfection du système de condensation. On voit la proportion d'acide azotique s'élever jusqu'à 10 pour 100 là où les vapeurs nitreuses sont mal recueillies, et s'abaisser avec l'appareil Gay-Lussac jusqu'à 4, et même 3,5 pour 100.

3° *Nature et dispositions des chambres.* — Toutes les chambres qu'emploie l'industrie de l'acide sulfurique sont formées de feuilles de plomb soudées les unes aux autres au moyen du chalumeau à gaz.

On a souvent proposé de substituer au plomb diverses autres matières : les glaces, le granit, le charbon; mais nous ne croyons pas qu'aucune tentative industrielle ait jamais été faite dans ce sens. M. Fouché-Lepelletier, dans son usine de Javel, a essayé, il y a quelques années, de construire une chambre en gutta-percha; mais l'expérience n'a eu aucun succès. Sous l'influence de la vapeur et des gaz chauds, la gutta-percha se ramollissait et se laissait alors parfaitement attaquer par les composés nitreux. On dut

bientôt renoncer à son emploi. En somme, le plomb est la seule substance en usage jusqu'ici.

Quant à leur arrangement, à leurs dimensions, les chambres de plomb présentent les plus grandes différences. Parmi tous les systèmes employés, il serait impossible de préciser quel est le meilleur. Chaque industriel est, en général, satisfait de celui qu'il emploie, aussi se sent-on porté à croire que tous sont à peu près également bons, et que le rendement dépend surtout de l'attention et de l'intelligence de l'ouvrier conducteur. A côté de l'appareil que nous avons décrit, qui paraît le plus simple de tous et n'est formé que d'une seule et immense chambre divisée en trois compartiments par deux rideaux en plomb, une des dispositions les plus usitées consiste en deux petites chambres ou *tambours* placés l'un en tête, l'autre en queue, trois chambres moyennes et une grande chambre. Nous pourrions en citer d'autres composés de six chambres égales et de petites dimensions, ou bien encore de trois chambres seulement, dont l'une est grande, et les deux autres moyennes et à peu près égales.

Le plus souvent, lorsque les chambres sont multipliées, on les dispose en fer à cheval, c'est-à-dire que la chambre de queue se trouve placée à côté de la chambre de tête. Dans ce cas, les pentes sont calculées de telle façon que tout l'acide produit se réunisse, dans le tambour de queue; c'est là qu'on le syphonne. Cette disposition est avantageuse, en cela surtout qu'elle permet à un seul ouvrier de surveiller le produit en même temps que les foyers où il commence à prendre naissance.

Les dimensions des chambres varient beaucoup, depuis les petits tambours de tête, autour desquels on fait souvent circuler de l'eau froide servant à refroidir les gaz, et qui mesurent seulement quelques mètres cubes, jusqu'aux chambres immenses qui ne mesurent pas moins de 3,000 mètres cubes. Il semble toutefois certain que ces dimensions exagérées n'amènent aucun bon résultat, et que les meilleures chambres sont celles de proportions moyennes.

Les feuilles de plomb employées pour la construction des chambres sont minces; aussi dispose-t-on pour les maintenir des charpentes en bois qui sont indiquées dans nos figures (fig. 194 et 201). Une sorte de châssis, bâti de fortes poutres, soutient les parois verticales. Sur un plancher à jour, formé de solives, repose la paroi horizontale inférieure, et la paroi supérieure est soutenue par une plancher pareil, dont chaque solive va, par une

lame recourbée en plomb, se relier à de grandes poutres qui appartiennent à la construction.

Parmi les améliorations apportées à la disposition des chambres, il en est une que nous devons signaler. On sait que dans les chambres de plomb, c'est la dernière surtout ou le dernier compartiment, c'est-à-dire celui où les acides sont le plus hydratés, qui souffre de l'action de ceux-ci, et par suite s'altère le plus vite. Pour parer à cet inconvénient, un des premiers fabricants de la Saxe a imaginé de supprimer cette chambre qui, d'ailleurs, sert plutôt comme appareil de condensation que comme appareil de production, et de la remplacer par un système de grands cylindres en terre cuite H, H′, H″. La hauteur de chacun de ces cylindres est de 3 mètres sur un diamètre de 1 mètre environ; ils sont formés de trois parties égales, assemblées et lutées soigneusement; la terre à poterie dont ils sont formés est recouverte sur ses deux faces d'un vernis siliceux. Leur nombre est de dix à douze environ; le premier H communique par un tuyau de poterie T avec la chambre de plomb C; les autres communiquent deux à deux par des tuyaux semblables T′, T″ et placés alternativement aux parties supérieure et inférieure des cylindres. En outre, de petits tubes permettent au liquide condensé dans les cylindres de s'écouler de l'un à l'autre pour se réunir ensuite dans le dernier de la série, d'où on peut le faire écouler au moyen d'un robinet en grès.

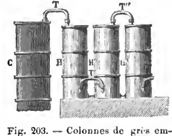


Fig. 203. — Colonnes de grès employées pour la condensation de l'acide sulfurique.

4° *Méthode de condensation.* — Le seul procédé employé aujourd'hui pour condenser utilement les vapeurs nitreuses consiste à les faire absorber par l'acide sulfurique; mais l'appareil que nous avons décrit, et qui est dû à Gay-Lussac et à M. Lacroix, n'est que depuis peu de temps dans le domaine public. Aussi les fabricants qui n'avaient pas obtenu la cession du privilége ont-ils dû avoir recours à d'autres procédés pour parvenir au même but. La disposition suivante, imaginée par M. Fouché-Lepelletier, fonctionne avec beaucoup de succès.

A la sortie des chambres, on dispose sur des chantiers en bois, ou sur un massif en maçonnerie, cent cinquante ou deux cents

jarres de grès reliées entre elles. Ces jarres sont disposées sur deux, trois ou quatre rangs, selon ce que permet l'espace dont on dispose. Elles sont, A, A', munies chacune de trois ouvertures *a*, *b*, *c* et d'un robinet R, placé à la partie inférieure. L'ouverture *c* correspond à un tube en grès comme le reste, et descendant à peu près jusqu'au bas de la bouteille (ce tube H H' est indiqué en lignes ponctuées). Lorsque la jarre renferme un liquide jusqu'à une hauteur dépassant l'orifice inférieur de ce tube, celui-ci constitue une fermeture hydraulique; les deux autres ouvertures *a*, *b* et *a'*, *b'*, servent à faire communiquer les bouteilles les unes avec les autres. Pour cela, on place en *b* un tuyau recourbé en poterie qu'on lute très-soigneusement, et qui établit une communication entre *b* et *a'* d'une part, *b'* et l'ouverture *a* d'une troisième jarre, et ainsi de suite.

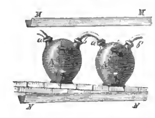


Fig. 204. — Condensation du gaz nitreux dans dans des jarres en grès.

C'est dans cette série de jarres, reliées entre elles au moyen de tuyaux en poterie, que doivent se rendre les gaz au sortir des chambres. Au-dessus d'elles se trouve une rigole inclinée eu plomb MM', dans laquelle on fait couler de l'acide sulfurique concentré; au moyen d'un syphon communiquant à l'ouverture *c*, on remplit la bouteille A jusqu'à une certaine hauteur et l'on opère de même pour les autres. Lorsque les bouteilles sont ainsi remplies, on y fait circuler les gaz qui se trouvent de cette manière sur un très-long espace en contact avec l'acide sulfurique. Les vapeurs nitreuses s'y condensent aussi bien que dans la colonne de coke de l'appareil Gay-Lussac.

Mais ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que la série de jarres ainsi disposée joue, en outre, le rôle des chambres de plomb. Si, en effet, on examine les gaz au sortir des chambres, on y trouve encore une certaine quantité d'acide sulfureux, tandis qu'à la sortie de l'appareil de condensation on n'en reconnaît plus trace. Ainsi, dans cet appareil, il s'est encore formé une quantité notable d'acide sulfurique.

Au-dessous se trouve une deuxième rigole inclinée, également recouverte de plomb NN'; lorsqu'on juge que l'acide sulfurique d'une bonbonne est saturé de vapeurs nitreuses, c'est-à-dire quand il en a absorbé $3\frac{1}{2}$ pour 100 environ, il suffit d'ouvrir le

robinet R pour que cet acide s'écoule dans un réservoir, d'où on le prend, soit pour l'employer à la décomposition du nitrate dans le four, soit pour le verser en cascades dans les chambres. En même temps, on introduit dans cette jarre une nouvelle quantité d'acide sulfurique.

Tous les jours on vide un certain nombre de bouteilles, en organisant un système de batteries de telle façon que le même nombre de bouteilles reste pendant le même temps en contact avec les gaz. Chacune est vidée à peu près tous les trois ou quatre jours ; tel est le temps nécessaire pour saturer la quantité d'acide sulfurique qu'elles renferment.

On emploie depuis quelque temps, en Angleterre, pour la condensation des acides, des bouteilles de mêmes dimensions que les nôtres, mais qui, au lieu d'avoir leur forme, sont entièrement cylindriques. Leur base est, par conséquent, plus large ; elles ont plus d'assiette et sont plus solides ; la casse est par suite moins considérable ; mais le prix de revient de ces jarres est naturellement plus élevé que celui des jarres ordinaires, et l'on doit se demander si l'économie d'un côté équivaut à la dépense de l'autre.

Parmi les autres méthodes proposées pour la condensation des produits nitreux, nous devons citer celle dans laquelle M. Kulhmann se proposait d'employer les derniers produits gazeux des chambres à saturer des eaux ammoniacales coulant sur des cascades de coke, de manière à former des sels ammoniacaux, qui entraient ainsi mélangés dans la composition d'un engrais liquide ou servaient même à faire des engrais solides par une addition suffisante de tourbe carbonisée ou d'autres corps absorbants.

M. Kulhmann a fait en outre connaître récemment une nouvelle méthode dont il fait usage dans son usine d'Amiens, pour recueillir en les utilisant, les dernières portions des gaz nitreux à leur sortie des chambres. Elle consiste à disposer à la suite des appareils de condensation une série de dames-jeannes à moitié remplies de carbonate de baryte naturel. Sous l'influence des vapeurs acides, celui-ci se transforme en nitrate de baryte soluble dont l'industrie tire ensuite parti, soit en l'employant à cet état, soit en le transformant en sulfate de baryte pour la peinture.

A la suite de la série de dames-jeannes est disposé un laveur mécanique : dans une large citerne fermée par un couvercle en bois, un agitateur à auges entretient une pluie permanente

d'eau, tenant en suspension du carbonate de baryte destiné à laver les gaz avant leur entrée dans la cheminée de l'usine.

5° *Concentration.* — Dans certaines localités, dans le midi de la France principalement, où la verrerie est à bas prix, la concentration de l'acide sulfurique s'achève, non plus dans un vase en platine, mais dans des cornues en verre. Celles-ci sont de grandes dimensions et renferment aisément 50 kilogrammes d'acide sulfurique à 56°. On les dispose sur un fourneau de galère, par ran-

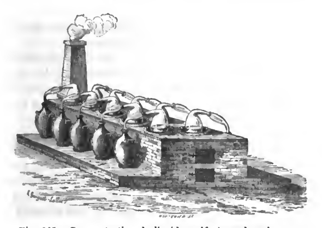


Fig. 205.—Concentration de l'acide sulfurique dans le verre.

gées de quatre ou de six; chacune d'elles est placée dans une marmite en fonte formant bain de sable, ou bien entourée d'un lut argileux de très-bonne qualité. Le col de la cornue s'engage dans une allonge courbe en verre qui plonge dans une bonbonne ordinaire, de manière à permettre de recueillir les petites eaux. Les marmites ou les cornues sont chauffées avec précaution, et la concentration s'opère aisément. Lorsqu'elle est terminée, on laisse refroidir la cornue pour décanter plus tard l'acide à 66° qu'elle renferme. Une même cornue peut, en moyenne, servir à cinq concentrations.

Diverses tentatives ont été faites pour remplacer le platine. M. Kulhmann a proposé de concentrer l'acide sulfurique dans des cornues de plomb en faisant le vide dans l'appareil. Dans de semblables circonstances, en effet, le point d'ébullition de l'acide à 66° s'abaisse assez pour être inférieur au point auquel cet acide attaque le plomb. Mais, malgré quelques essais heureux, on a dû

renoncer à ce système et employer d'une façon absolue soit les vases de platine, soit ceux de verre.

## MÉTHODES DIVERSES PROPOSÉES POUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Bien que les procédés et les perfectionnements que nous venons de décrire soient tels que le prix de l'acide sulfurique ordinaire est inférieur à celui de la matière première, le soufre, et ne s'élève guère normalement au-dessus de 16 fr. les 100 kilogram., l'esprit de recherche s'est bien souvent exercé, et s'exerce chaque jour, sur le sujet de sa production économique.

Parmi les nombreux projets que ces dernières années ont vu naître, il en est quelques-uns qui nous arrêteront. Les uns ont pour but la suppression de l'acide azotique ou de ses dérivés, les autres la suppression du soufre. Occupons-nous des premiers d'abord.

Une expérience de laboratoire que nous retrouverons bientôt montre qu'en faisant passer sur de l'éponge de platine chauffée au rouge naissant de l'oxygène et de l'acide sulfureux, ces deux gaz se combinent pour donner naissance à de l'acide sulfurique anhydre. M. Kulhmann a tenté d'appliquer sur une grande échelle cette expérience, mais le succès n'a pas répondu à son attente; il a, en effet, reconnu bientôt que l'éponge de platine perdait rapidement ses propriétés catalytiques, et par suite la propriété d'opérer la combinaison des deux gaz. Ce fait imprévu rendait impossible l'application du procédé.

M. Hunt et d'autres chimistes ont pris, dans ces dernières années, plusieurs patentes en Angleterre pour une fabrication d'acide par un procédé analogue; à la mousse de platine, M. Hunt substitue la pierre ponce. Celle-ci, en petits fragments, est disposée dans des tuyaux en briques; ces tuyaux et la pierre ponce qu'ils contiennent sont chauffés au rouge. Dans les fabriques d'acide sulfurique au moyen des pyrites, on utilise pour cette chauffe la chaleur perdue du fourneau à calcination; on y arrive aisément en donnant à ce fourneau une disposition spéciale décrite dans les brevets de M. Hunt. Lorsque les tuyaux sont chauffés au rouge, on y fait passer l'air atmosphérique et l'acide sulfureux; une partie de ce dernier se combine avec l'oxygène et forme de l'acide sulfurique, tandis que l'acide sulfureux en excès se rend dans les chambres de plomb où il s'oxyde à la manière ordinaire. L'emploi de la pierre ponce ne constitue donc pas un procédé tout entier,

c'est une simple addition au procédé usuel ; nous ne savons pas si cette disposition a été employée avec succès.

Dans ces dernières années, M. Persoz a appliqué industriellement un procédé nouveau de fabrication de l'acide sulfurique. La théorie de celui-ci est d'ailleurs facile à comprendre et repose sur des réactions chimiques déjà connues.

En effet, le principe du procédé nouveau réside dans l'action directe exercée par l'acide nitrique sur l'acide sulfureux, sur la transformation en acide sulfurique que subit celui-ci au contact du premier, et enfin sur la revivification au moyen de la vapeur d'eau et de l'air des composés nitreux qu'engendre l'acide azotique par sa réduction partielle.

L'acide sulfureux est produit, en général, par le grillage des pyrites dans des cornues en terre à section elliptique ; une pompe aspirante active son dégagement, et, après lui avoir fait traverser une couche de coke qui le débarrasse par filtration des impuretés solides qu'il peut avoir entraînées, le dirige dans les appareils où il se transforme en acide sulfurique. En même temps, cette même pompe dirige dans ces appareils un volume d'air égal au dixième environ de celui du gaz sulfureux. Ces appareils consistent en une série d'auges en grès (4 ou 6 en général) recouvertes par un dôme en plomb, remplies à moitié de leur hauteur d'acide nitrique dans lequel le gaz acide sulfureux arrive en bulles très-divisées au moyen d'un tuyau en grès percé d'un grand nombre de trous. Ces auges sont d'ailleurs disposées en gradins, et les gaz passent successivement de l'une dans l'autre. Au contact de l'acide nitrique, l'acide sulfureux s'oxyde, se transforme en acide sulfurique, tandis que l'acide nitrique lui-même se transforme en divers composés nitreux qui sont entraînés à l'état gazeux hors des auges, et arrivent enfin aux appareils de revivification de l'acide nitrique. Ceux-ci sont formés de colonnes en grès de 6 mètres de hauteur, de 50 cent. de diamètre, au nombre de 25 environ ; elles sont construites au moyen de vases cylindriques en grès assemblés hermétiquement ; le fond de chacun d'eux forme une cloison horizontale percée de trous, et ils sont presque entièrement remplis de coke. Les gaz circulant de l'une à l'autre, dans toute la série de ces colonnes, rencontrent dans chacune d'elles un filet de vapeur qui pénètre à la partie supérieure, et qui, aidé par l'oxygène que l'appareil renferme en excès, transforme tous les composés nitreux en acide nitrique. Celui-ci rentre alors dans la fabrication et sert à oxyder de nouvelles quantités

d'acide sulfureux. Le parcours dans la série des colonnes équivaut à 75 mètres environ, et dès que les gaz ont parcouru une longueur de 20 mètres environ, on n'y rencontre plus de traces sensibles de composés nitreux. — La température ordinaire suffit lorsque l'acide sulfureux réagit sur l'acide nitrique concentré; si celui-ci est dilué, il faut chauffer légèrement; une température de 30° à 40° suffit lorsqu'on opère sur de l'acide étendu de 7 à 8 fois son volume d'eau.

Les procédés dont nous allons nous occuper maintenant ont pour but de supprimer l'emploi du soufre, de lui substituer le sulfate de chaux, produit minéralogique très-abondant de notre pays, et par suite de mettre l'industrie nationale à l'abri des difficultés qui l'assailliraient immédiatement, si quelque cause politique venait à arrêter l'importation en France des soufres étrangers.

MM. Pelouze et Frémy ont proposé les méthodes suivantes pour extraire du sulfate de chaux l'acide sulfurique qu'il contient.

Dans celle de M. Pelouze on introduit un mélange de 100 kilogr. de plâtre cuit et 20 à 25 kilogr. de coke en poudre dans une cornue en fonte semblable à celles que l'on emploie dans la fabrication du gaz de l'éclairage. On calcine le mélange pendant trois à quatre heures. La réaction qui s'établit entre le plâtre et le charbon produit du sulfure de calcium pulvérulent qui reste dans la cornue, et de l'acide carbonique mêlé d'une faible proportion (10 à 15 pour 100) d'oxyde de carbone qui se rend dans un gazomètre. Le sulfure de calcium est mis dans un étouffoir en tôle, et on le laisse refroidir à l'abri du contact de l'air. On le mouille ensuite avec un peu d'eau et on l'étale sur des tablettes couvertes de mousse disposées dans de grandes caisses où l'on fait arriver un courant de gaz acide carbonique. Ce gaz, sous l'influence de l'eau, attaque rapidement le sulfure, produit du carbonate de chaux, et un dégagement abondant d'acide sulfhydrique presque pur. On enflamme cet acide sulfhydrique qui, par sa combustion, donne de l'eau et de l'acide sulfureux, et on dirige le produit de la combustion dans les chambres de plomb. Depuis, M. Pelouze a perfectionné cette méthode en substituant à l'acide carbonique l'acide chlorhydrique que l'industrie peut livrer à bas prix; en outre, il a proposé de l'appliquer au traitement des *marcs de soude* qui, comme nous le verrons bientôt, renferment de grandes quantités d'oxysulfure de calcium.

Le procédé de M. Frémy est basé sur l'action que la silice exerce

sur le sulfate de chaux. Lorsqu'on fait un mélange intime de sable et de plâtre, et qu'on l'expose à une température d'un rouge vif, on forme du silicate de chaux, et il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Ces gaz peuvent être ensuite dirigés dans les chambres de plomb pour y être transformés en acide sulfurique.

Nous décrirons enfin, pour terminer, deux procédés de valeur fort incertaine, mais cependant assez curieux. Le premier a été breveté par M. Schanck. Dans une large cuve, on place une certaine quantité de chlorure de plomb que l'on mélange avec un poids équivalent de sulfate de chaux ; par double décomposition, le mélange se transforme en chlorure de calcium soluble et en sulfate de plomb insoluble ; celui-ci tombe au fond de la cuve ; on le lave à l'eau légèrement, puis on met en contact avec lui une quantité équivalente d'acide chlorhydrique du commerce ; un nouvel échange, inverse du premier, a lieu, et tandis que le chlorure de plomb formé tombe au fond de la cuve, prêt à servir à une nouvelle opération, la liqueur qui surnage est transformée en acide sulfurique étendu, qu'il suffit alors de concentrer. Il paraît, du reste, que même avant M. Schanck, cette méthode avait été expérimentée industriellement en Allemagne.

Le deuxième procédé, présenté à l'Académie des sciences en 1854 par M. Cary-Mantrand, a été expérimenté sur une assez grande échelle par M. Kulhmann, et l'application a, dans ces circonstances, rencontré des obstacles sérieux. D'après l'expérience de M. Cary-Mantrand, lorsqu'on traite au rouge le sulfate de chaux par le gaz acide chlorhydrique sec, il se transforme en chlorure de calcium, tandis qu'il se dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Malheureusement, la grande quantité d'acide chlorhydrique nécessaire, la difficulté de dessécher les gaz ont empêché cette expérience de laboratoire de pénétrer dans le travail industriel.

### III. ACIDE DE NORDHAUSEN.

Le produit que l'on connaît sous ce nom dans le commerce est un mélange en proportions assez irrégulières d'acide sulfurique ordinaire et d'acide anhydre. Il renferme en somme de 10 à 12 pour 100 d'eau. Localisée jadis à Nordhausen, en Saxe, cette fabrication en a tiré le nom qu'elle porte ; mais les circonstances de la production de cet acide, que l'on désigne encore sous le nom d'acide fumant, se sont trouvées plus tard tellement favorables en Bohême, que les anciennes fabriques de la Saxe ont

succombé devant les nombreuses usines qui se sont élevées dans ce pays depuis une trentaine d'années. C'est de ces usines qu'on expédie aujourd'hui à Nordhausen tout l'acide qui, sous le nom de cette ville jadis en possession du monopole de sa production, est exporté en France et en Angleterre.

Ajoutons, pour montrer l'importance de cette fabrication, que l'Autriche produit annuellement plus de 4,000,000 kilogr. d'acide sulfurique, et que la quantité préparée par la méthode ordinaire dans les chambres de plomb est moindre que la moitié de ce chiffre.

Les principes sur lesquels repose la fabrication de l'acide fumant consistent à transformer les sulfures de fer, et principalement la pyrite blanche (sperkise), en sulfate de peroxyde, et à décomposer ensuite celui-ci par une forte chaleur en acide sulfurique et en oxyde rouge de fer ou colcothar.

La pyrite qu'on emploie est généralement disséminée en petits amas dans une argile plastique. On commence par laver le minerai; de cette façon, toutes les parties terreuses sont entraînées, tandis que les pyrites plus lourdes se déposent au fond des bassins de lavage. Ainsi purifiées, elles sont ensuite calcinées à l'abri de l'air dans des cylindres en terre cuite, et laissent dégager alors 12 à 15 pour 100 de soufre en excès, que l'on recueille pour la production de l'acide ordinaire dans les chambres; cette calcination a encore un autre avantage, elle divise la pyrite, la rend plus perméable à l'air atmosphérique et par suite plus attaquable.

Une fois tout le soufre en excès enlevé, la pyrite calcinée est portée sur une aire imperméable en argile battue, où on la laisse pendant plusieurs années s'oxyder sous l'influence de l'oxygène atmosphérique. Elle se recouvre bientôt d'efflorescences salines qui ne sont autres que du sulfate de protoxyde de fer qui se transforme lui-même partiellement en sulfate de peroxyde. Lorsqu'on juge la décomposition suffisamment avancée on lessive la masse et on concentre les eaux de lessivage, dans des marmites en plomb jusqu'à ce qu'elles marquent 50° ou 60° Baumé; on laisse alors refroidir et l'on obtient d'abondantes cristallisations de couperose verte, sulfate de protoxyde de fer que l'industrie consomme en nature. Les eaux mères qui restent, après la séparation du sel cristallisé, sont évaporées jusqu'à consistance sirupeuse dans des chaudières en fonte, puis amenées jusqu'à siccité et peroxydées dans un four à réverbère; le résidu sec est alors du sulfate de peroxyde de fer qu'on calcine ensuite légèrement au contact de

l'air. On a soin, pendant cette opération, de bien brasser la masse pour faciliter l'accès de l'oxygène atmosphérique, de façon à achever autant que possible la transformation du sulfate de protoxyde en sulfate de peroxyde. C'est ce dernier produit qui, soumis ensuite à la distillation, se décompose en acide sulfurique fumant et en oxyde rouge de fer.

Cette distillation s'opère dans des cornues en terre dont le prix de revient est très-minime; elles ont chacune 20 cent. de diamètre et 80 cent. de longueur. On les place à côté les unes des autres sur un fourneau de galère dans une position horizontale. Dans le cas le plus ordinaire, le four porte environ deux cents cornues

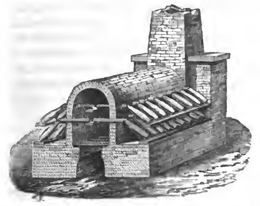


Fig. 206.—Fabrication de l'acide sulfurique de Nordhausen.

placées sur deux étages et contenant chacune 100 kilogr. de sulfate desséché. Le foyer employé au chauffage consomme environ 1,500 kilogr. de lignite. Chaque cornue est mise en communication par son col avec un récipient en terre qui repose, en présentant une forte inclinaison, sur de solides barres en fer qui règnent dans toute la longueur du four.

Le sulfate de fer ainsi calciné laisse dégager d'abord de l'eau, puis de l'acide sulfureux; lorsque ce premier résultat est atteint, on lute les récipients aux cornues au moyen d'argile, et l'on élève la température; alors se dégage le mélange d'acide anhydre et d'acide hydraté auquel on a donné le nom d'acide fumant. Le sulfate de fer en fournit environ 45 pour 100 de son poids, de telle sorte que chaque cornue donne à la distillation environ 40 à 45 kilogr. d'acide marquant 76° à l'aréomètre; les récipients qui reçoivent l'acide servent pour quatre distillations; il reste dans chaque cor-

nue environ 50 kilogr. de peroxyde de fer, qu'on en détache lorsque l'opération est terminée. Vingt-quatre heures sont nécessaires pour que la distillation soit complète ; on laisse alors refroidir le fourneau, on délute les récipients, on les vide, on remplace celles des cornues qui ont pu être brisées, on enlève le colcothar que renferment les autres, puis on exécute une nouvelle charge et l'on recommence l'opération. Vingt-quatre heures sont également nécessaires pour tout ce travail ; de telle sorte que chaque fourneau produit trois distillations par semaine.

L'acide obtenu est emballé dans des bouteilles en grès, fermées avec un bouchon de semblable matière, vissé et luté à la cire ; les plus grandes précautions sont prises dans le transport, à cause des dangers que présente le maniement d'un acide aussi concentré.

Son prix de revient est d'environ 25 fr. les 100 kilogr. Il est principalement employé pour opérer la dissolution de l'indigo, pour laquelle il ne faut que trois ou quatre parties d'acide fumant, tandis qu'il en faut sept ou huit d'acide ordinaire provenant des chambres de plomb.

## IV. — ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.

A l'état anhydre, l'acide sulfurique n'a jusqu'ici trouvé aucun emploi dans l'industrie. C'est donc plutôt un produit de laboratoire, et comme tel il semble ne pas rentrer dans notre cadre ; mais la facilité de sa préparation, ses énergiques et remarquables propriétés permettant d'espérer qu'un jour ou l'autre il ne sera plus sans emplois, il nous a semblé convenable d'en dire ici au moins quelques mots.

L'acide sulfurique anhydre diffère grandement, par ses propriétés physiques, de l'acide ordinaire ; il est, en effet, solide, cristallisé en aiguilles longues et soyeuses, fumant à l'air ; il bout à 30° C., etc.

Quatre méthodes peuvent être employées pour la préparation de cet acide, mais celle qui se rapproche le plus des méthodes industrielles consiste à décomposer par une forte chaleur le bisulfate de potasse ou de soude anhydre. Le bisulfate de soude, que nous prendrons pour exemple, se rencontre en assez grande abondance dans les arts ; nous le verrons bientôt constituer le résidu de la fabrication de l'acide azotique. On peut d'ailleurs l'obtenir aisément en chauffant du sulfate de soude ordinaire avec de l'acide sulfurique monohydraté. A l'état cristallisé, ce sel renferme trois équivalents d'eau dont il faut d'abord le débarrasser avant de

chercher à en extraire l'acide anhydre. Dans ce but, on chauffe vivement le bisulfate à feu nu, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau, et même jusqu'à ce qu'on commence à apercevoir d'abon-bondantes fumées blanches; on laisse refroidir la masse; on la concasse, et on l'introduit en morceaux dans une cornue de verre bien lutée. On chauffe alors fortement; le bisulfate fond d'abord, puis se décompose sous l'action de la température élevée à laquelle il est soumis; les vapeurs d'acide anhydre viennent se condenser dans un récipient en verre adapté à la cornue et entouré d'un mélange réfrigérant dont la température doit être inférieure à 10° au-dessous de zéro. Il faut éviter dans cet appareil l'emploi des bouchons qui seraient rapidement carbonisés par les vapeurs de l'acide.

Une autre méthode consiste à faire passer simultanément sur des morceaux de platine spongieux chauffés au rouge de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Sous l'influence catalytique de cette éponge, la combinaison des deux gaz s'opère, et le récipient placé à l'extrémité de l'appareil se remplit d'aiguilles d'acide anhydre.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'acide sulfurique monohydraté, celui-ci perd son eau, la cède à l'acide phosphorique et l'on obtient comme produit de la réaction de l'acide sulfurique anhydre.

Enfin, lorsqu'on distille l'acide sulfurique monohydraté avec du perchlorure de phosphore, l'eau se trouve décomposée, et il y a formation d'acides anhydres d'après la formule :

$$PhCl^5 + 5(SO^3, HO) = 5HCl + PhO^5 + 5SO^3.$$

## V.—SOURCES NATURELLES D'ACIDE SULFURIQUE.

A côté de l'acide sulfurique que fabrique l'industrie, la nature offre dans quelques circonstances ce produit tout formé; il existe, en effet, dans certaines eaux provenant de terrains volcaniques, de véritables sources naturelles d'acide sulfurique.

Sans compter l'acide sulfurique libre qui se rencontre dans les environs de quelques volcans, nous dirons que dans certaines grottes, par exemple à Aix, en Savoie, aux environs de l'Etna, etc., on voit suinter de la voûte une eau assez fortement chargée en acide sulfurique.

Mais c'est principalement dans deux rivières de l'Amérique du

Sud que ce corps se rencontre. Le Rio-Vinagre, qui prend naissance près des bouches du volcan de Paracé, doit son goût acidule aux proportions d'acides sulfurique et chlorhydrique qu'il renferme. D'après les analyses de M. Boussingault, ces proportions s'élèvent par litre à 1gr,080 pour l'acide sulfurique, et 0gr,184 pour l'acide chlorhydrique.

Aux Cordilières centrales, dans le Paramo de Ruiz, M. Degenhardt a trouvé à 3,800 mètres de hauteur une source plus riche encore que le Rio-Vinagre; elle renfermerait, en effet, 5,181 pour 100 d'acide sulfurique et 0,881 d'acide chlorhydrique. Il faut ajouter cependant que ces quantités d'acide ne sont pas entièrement libres, mais qu'une certaine partie est combinée avec des bases.

Dans ces différents cas de production naturelle, l'acide provient de la combustion directe du soufre des volcans voisins, et de l'oxydation de l'acide sulfureux ainsi formé.

## VII. — USAGES PRINCIPAUX DE L'ACIDE SULFURIQUE.

A chaque pas, pour ainsi dire, nous rencontrerons dans cet ouvrage de nouveaux emplois de l'acide sulfurique. Aussi nous contenterons-nous d'indiquer ici rapidement les plus importants d'entre eux.

Dans son contact avec le sel marin, l'acide ordinaire nous donnera l'acide chlorhydrique et le sulfate de soude, et servira ainsi de point de départ à la fabrication de la soude, des savons, des chlorures décolorants, du verre, des glaces, etc. Le salpêtre décomposé par lui fournira l'acide azotique. L'acide concentré sera pour le fabricant de bougies un précieux auxiliaire ; il lui servira à décomposer son savon ou à provoquer l'acidification directe du corps gras neutre. La galvanoplastie en fera encore usage pour donner naissance au courant électrique; la fabrication des sulfites, des aluns, des eaux gazeuses, du glucose, de l'éther, des sulfates métalliques, l'affinage de l'or et de l'argent, l'épuration des huiles, etc., mille industries enfin en réclameront des quantités considérables et chaque jour croissantes.

Quant à l'acide de Nordhausen, nous le verrons à cause de son prix élevé, employé exclusivement à la dissolution de l'indigo.

## CHAP. II.—ACIDE CHLORHYDRIQUE ET SULFATE DE SOUDE.

### I.—FABRICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DU SULFATE DE SOUDE.

#### THÉORIE DE LA FABRICATION.

L'industrie dont nous allons nous occuper donne simultanément naissance à deux produits : d'une part, *l'acide chlorhydrique, muriatique, marin* ou *esprit de sel;* d'une autre, *le sulfate de soude.* La fabrication en est simple et d'une intelligence facile ; ici, en effet, nous ne trouvons plus, comme pour l'acide sulfurique, un grand nombre de composés, dont la formation vient compliquer la réaction principale, et la théorie tout entière repose sur une double décomposition nette et précise.

La pratique industrielle n'emploie pour fabriquer le sulfate de soude et l'acide chlorhydrique que deux procédés, et encore la théorie est-elle la même pour l'un et pour l'autre. C'est toujours, en effet, au chlorure de sodium (*sel marin, sel gemme*) que l'on s'adresse pour obtenir ces produits. Les notions de chimie ont appris qu'en mettant ce composé en contact avec l'acide sulfurique hydraté, l'eau de celui-ci se trouvait décomposée d'après la réaction :

$$\underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{SO^3, HO}_{\text{Acide sulfurique hydraté.}} = \underbrace{NaO, SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{ClH}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

C'est là aussi ce que l'industrie pratique en grand. Dans des vases convenables, elle place le sel et l'acide sulfurique, et soumet le mélange à l'action de la chaleur. D'après l'une des lois de Berthollet, la double décomposition s'opère, et l'on voit, d'une part, se dégager un gaz fumant, soluble dans l'eau, que l'on condense dans des appareils remplis de ce liquide, l'acide chlorhydrique en un mot ; tandis que, de l'autre, on obtient un résidu salin, blanc, indestructible par la chaleur, qui n'est autre que le sulfate de soude.

Les deux méthodes, au moyen desquelles on applique cette réaction unique, ne diffèrent donc que par la pratique. On les a dénommées, d'après les appareils qu'elles comportent : *méthode des cylindres* et *méthode des fours ou bastringues.* L'une et l'autre, d'ailleurs, emploient les mêmes matières ; le chlorure de sodium est

à l'état de sel marin ou de sel gemme, suivant les convenances commerciales; l'un ou l'autre donne les mêmes résultats. C'est seulement dans l'emploi de l'acide sulfurique que se rencontrent des différences; la méthode des fours fait usage de l'acide à 52°, tel qu'il sort des chambres; dans les cylindres, au contraire, l'acide concentré ayant sur la fonte moins d'action que l'acide étendu, on est obligé de ne faire usage que d'acide concentré marquant 66° Baumé. Quant aux produits, ils sont identiquement les mêmes, et les appareils employés pour la condensation n'offrent dans l'un et l'autre cas aucune différence.

Nous diviserons, d'après cela, cette étude en deux parties : dans la première, nous chercherons à rendre compte de la production de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude; dans la seconde, nous nous occuperons de la condensation du gaz acide.

## II.—APPAREILS DE PRODUCTION.

### MÉTHODE DES CYLINDRES.

L'appareil se compose de deux cylindres en fonte accouplés sur un même foyer disposé au milieu d'eux; l'un et l'autre jouent, d'ailleurs, précisément le même rôle. Chacun de ces cylindres A est coulé en fonte grise de 3 centimètres environ d'épaisseur. La longueur est de 1m,70 et le diamètre de 0m,70. Ouvert à ses deux

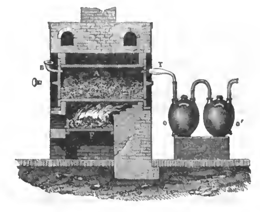
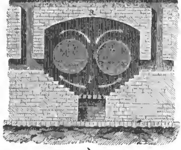



Fig. 207.—Méthode des cylindres pour la fabrication de l'acide chlorhydrique.

extrémités, chaque cylindre peut se fermer au moyen de deux disques en fonte ayant également 3 centimètres d'épaisseur envi-

ron ; l'un et l'autre sont, pour la facilité du travail, munis d'une large poignée venue à la fonte. Le disque fermant l'arrière est généralement placé à demeure ; un lut argileux solide établit son contact avec la paroi du cylindre et complète ainsi la fermeture. Ce disque est percé à sa partie supérieure d'une ouverture destinée à permettre le départ des vapeurs acides pendant la réaction. Dans cette ouverture s'engage une allonge en grès ou en plomb I, qui communique avec l'appareil de condensation O, O' dont nous parlerons bientôt. Le disque qui ferme l'avant est mobile, au contraire, et s'enlève après chaque opération ; il porte, à sa partie supérieure également, une ouverture dans laquelle s'engage un entonnoir en plomb B à douille recourbée. Quant à la disposition générale de l'appareil, elle est telle que la flamme du foyer F ne sort par la cheminée d'appel qu'après avoir circulé tout autour des cylindres C et C', dont les extrémités seules reposent sur un massif en maçonnerie. Le four est d'ailleurs fermé par une voûte surbaissée R formant réverbère, de manière à chauffer aussi bien la paroi supérieure du cylindre que ses parois latérales, et à perdre le moins possible du calorique donné par le foyer.


Fig. 208. — Disposition de deux cylindres accouplés sur le même foyer.

Lorsqu'on veut mettre les cylindres en travail, le disque d'avant étant enlevé, on charge à la pelle 150 kilogr. environ de sel dans chacun d'eux, et on répartit assez également cette quantité sur toute leur longueur. Cela fait, on replace le disque et on le lute avec une pâte formée de 1 partie d'argile plastique et de 2 parties d'argile cuite. L'introduction de l'acide sulfurique à 66° a lieu par l'entonnoir B. Cet acide a été préalablement amené par des conduits en plomb dans un réservoir placé à proximité du four. Au moyen d'une lame de plomb graduée, l'ouvrier évalue la hauteur du liquide dans ce réservoir, et comme les autres dimensions restent fixes, il en connaît immédiatement la capacité et sait, par suite, quelle hauteur d'acide il doit laisser écouler pour opérer la décomposition de la charge de sel qu'il a enfournée. L'introduction a lieu au moyen d'un syphon à pompe, dont l'une des

branches plonge dans le réservoir, tandis que l'autre s'engage dans l'entonnoir B. Aussitôt l'écoulement terminé, l'ouvrier enlève cet entonnoir et le remplace par un bouchon de grès que la figure 207 montre isolément, et qu'il lute avec soin.

La réaction entre le sel et l'acide sulfurique commence immédiatement : la masse se liquéfie, l'acide chlorhydrique gazeux se dégage et va se dissoudre dans l'appareil condensateur. On chauffe légèrement pour commencer, puis on augmente le feu peu à peu jusqu'à ce que le sulfate de soude soit complétement débarrassé d'acide chlorhydrique. Il faut, pour parvenir à ce point, prolonger l'opération pendant plusieurs heures. Il est, du reste, facile de reconnaître si l'on y est parvenu ; lorsqu'en effet l'acide chlorhydrique chaud ne se dégage plus, la température de l'allonge I s'abaisse notablement. A ce moment, la réaction est terminée ; le chauffeur délute le bouchon en grès, l'enlève, introduit une pince dans l'ouverture qu'il laisse libre et tire à lui le disque tout entier qu'il a d'abord également déluté. Dans le cylindre se présente alors une masse blanche, solide, de sulfate de soude pesant environ 180 kilogr. Pour l'enlever, les ouvriers introduisent entre ce pain et le cylindre une pince plate avec laquelle ils soulèvent la masse. Par des pesées habilement faites, ils parviennent à l'enlever en le brisant en trois ou quatre morceaux. Quelquefois, lorsque surtout la matière a été trop chauffée, cette opération est fort difficile, et l'on est forcé de briser la masse à coups de ciseau.

Une fois le pain de sulfate de soude enlevé, on charge de nouveau 150 kilogr. de sel, on lute, on introduit l'acide sulfurique, et la réaction commence comme précédemment. Le feu doit alors être poussé moins vivement, la température acquise par les parois du cylindre suffisant pour effectuer une grande partie de l'opération.

Sous l'influence des vapeurs acides, les cylindres sont rapidement attaqués à partir du niveau de la charge, aussi est-on obligé de les retourner au bout d'un certain nombre d'opérations pour changer les points en contact avec l'acide. Pour éviter cet inconvénient, on a proposé de n'employer que des demi-cylindres en fonte dans lesquels on place les matières nécessaires à la réaction ; ces demi-cylindres sont recouverts par une voûte cintrée de même diamètre, construite en briques et par suite absolument inattaquable.

MÉTHODE DES FOURS OU BASTRINGUES.

Les fours dans lesquels s'effectue la décomposition sont construits en briques; ils ont une forme rectangulaire et sont de dimensions variables. Pour fixer les idées, nous supposerons le nôtre mesurant environ 5 mètres de longueur, 2 de hauteur et 2 de largeur. Ce four est composé de trois parties A, E, C communiquant entre elles par des ouvertures *e* et *d*. Cette dernière peut être fermée au moyen d'un registre en tôle *r* que l'on fait mouvoir par la partie supérieure du four. En *d* se trouvent également deux carneaux que la figure ne peut indiquer, qui vont aboutir

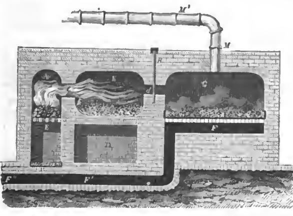


Fig. 209.—Méthode des fours ou bastringues pour la fabrication de l'acide chlorhydrique.

sous la partie C et se continuent en FF′F″, de manière à établir une communication entre la partie A et le dessous de sole de la partie C. A est le foyer; le combustible s'y place sur la grille E; une petite cuvette d'eau H, disposée au-dessous, reçoit les escarbilles rouges qui s'échappent de la grille; les produits de la combustion passent par-dessus l'autel *b*, échauffent B, puis traversent C si le registre *d* est ouvert, ou bien passent au-dessous de cette partie au moyen des carneaux qui se continuent en FF′, si le registre est fermé. La partie E est surbaissée à la partie supérieure et forme réverbère; la sole est en briques sur champ fortement cimentées, et présente en avant une ouverture rectangulaire de 30 à 40 cent. de côté, au moyen de laquelle on peut faire tomber les substances que renferme cette partie du four dans le

compartiment inférieur D, que l'on nomme *la cave* et qui se trouve fermé en avant par une porte à deux vantaux en tôle. La sole du compartiment C est une cuvette en plomb de 3 centimètres de profondeur environ. A la partie supérieure qui forme voûte, comme dans les compartiments précédents, s'enchâsse un tuyau MM′ en poteries assemblées, large de 0,30 cent. environ et qui communique directement avec l'appareil condensateur. Les deux carneaux partant de *d* et se continuant en FF′F″ communiquent de même avec l'appareil condensateur. Ajoutons que l'extrémité de celui-ci est en communication directe avec la grande cheminée de l'usine, de telle sorte que c'est à travers cet appareil même que s'effectuent l'appel d'air et le tirage nécessaires aux fours.

Les éléments de l'appareil et leur disposition générale étant connus, examinons maintenant comment on l'applique à la fabrication du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique. En avant de la cuvette C se trouve une petite porte carrée, fermée par une plaque de fonte; après avoir enlevé celle-ci, l'ouvrier charge à la pelle, par cette ouverture, la quantité de sel que comporte la réaction. Ce sel tout pesé a été préalablement jeté en un tas appuyé contre le four, au-devant même de la cuvette, et là, grâce à la chaleur perdue, il s'est desséché notablement. L'acide sulfurique à 52° est introduit, au moyen d'un entonnoir courbe, également par cette porte, de la même manière qui a été décrite pour le procédé des cylindres. La charge faite, l'ouvrier replace la porte dont il lute les contours. La réaction commence aussitôt. A ce moment, le registre *d* est fermé, et les produits de la combustion A, après avoir traversé le réverbère E qu'ils amènent bientôt au rouge, s'échappent par les deux carneaux disposés en *d* et se continuant en FF′. Dans la cuvette, la matière entre en fusion, le gaz acide chlorhydrique se dégage, et par les tuyaux MM′ se rend dans l'appareil condensateur où il est absorbé. Bientôt la décomposition s'avance; de liquide qu'elle était tout d'abord, la matière devient pâteuse, le dégagement d'acide chlorhydrique diminue, et les produits de la combustion circulant sous la cuvette ne fournissent plus une température assez élevée pour achever la réaction. Aussi, lorsqu'elle est parvenue à ce point, s'occupe-t-on de soumettre le mélange à une plus forte chaleur. Dans ce but, le registre *d* est ouvert, opération dont le premier résultat est de changer la direction des produits de combustion et de les faire passer par le tuyau MM′, au lieu de les laisser circuler sous la cuvette. L'ouvrier ouvre alors une porte ordinaire en tôle placée

en avant de E, puis prenant une sorte de pelle creuse, de cuiller armée d'un long manche en fer, il l'introduit d'abord par cette porte, puis la fait passer par l'ouverture *d* et va, en l'abaissant, cueillir de la matière pâteuse dans la cuvette C; ramenant ensuite à lui, il renverse cette charge dans le réverbère E, recommence, et renouvelle ce travail jusqu'à ce que tout le mélange ait été transvasé de la cuvette dans le réverbère. Il ferme alors le registre *r* et charge de suite dans la cuvette une nouvelle quantité de sel et d'acide sulfurique, dont la mise en train est rapide, par suite de l'échauffement préalable de la cuvette.

Pendant que l'ouvrier fait sa deuxième charge, la réaction continue dans le réverbère dont la température est très-élevée; l'acide chlorhydrique se dégage et traverse avec les produits de la combustion les carneaux F, F′, F″, et se rend dans l'appareil de condensation. La matière perd rapidement son état pâteux; et comme la réaction marche seule dans la cuvette, l'ouvrier peut consacrer tous ses soins au réverbère. Aussi, à partir de ce moment, ne cesse-t-il d'y brasser le mélange avec un long râble, de manière à multiplier les surfaces et à granuler le produit. Les dernières portions d'acide chlorhydrique ne tardent pas à être enlevées; l'opération est alors terminée, et l'ouvrier fait tomber avec un râcloir le sulfate de soude dans la cave D; là celui-ci se refroidit en même temps que, par sa chaleur propre, il laisse dégager les dernières traces d'acide qu'il peut avoir conservées. C'est de là qu'on le retire ensuite quand le produit, placé dans la cuvette, est assez avancé pour passer au réverbère et être remplacé dans ce premier compartiment par une nouvelle charge.

Une petite modification, qui simplifie le travail de la charge, consiste à disposer les fours de telle sorte que le sel puisse être amené au-dessus de leur plafond. Une ouverture circulaire placée à la partie supérieure de la voûte de la cuvette, fermée par une plaque de plomb, permet d'y faire tomber la quantité de sel voulue. Là se trouve également un entonnoir en plomb, fermé par une bonde ou clef, et au moyen duquel on fait écouler l'acide nécessaire dans la cuvette.

Si l'on compare entre elles les deux méthodes que nous venons de décrire, on est frappé des avantages que la seconde présente au point de vue industriel, par sa continuité, son travail facile et par l'économie qui doit naturellement en résulter; aussi est-elle aujourd'hui presque universellement employée, et la méthode des cylindres est-elle abandonnée aux fabrications peu impor-

tantes qui ne peuvent aborder la continuité de travail des fours, ou à celles qui, par leur position géographique, peuvent donner à l'acide chlorhydrique une valeur exceptionnelle. La méthode des fours ne présente qu'un seul défaut; il est inhérent à la température élevée que possède la cuvette au moment de la charge et d'où résulte un dégagement de gaz très-violent, qu'il est souvent impossible de modérer et qui se traduit presque toujours par une condensation incomplète.

## III. — APPAREILS DE CONDENSATION.

De toutes les émanations industrielles la plus abondante est le gaz acide chlorhydrique; aussi de grands efforts sont-ils faits dans toutes les usines pour parvenir à une condensation aussi parfaite que possible, et ces efforts sont-ils généralement couronnés de succès.

Chez les uns, dans les contrées où l'acide chlorhydrique possède une certaine valeur, l'appareil de condensation a un double but : recueillir le gaz pour en faire un produit commercial, en même temps qu'empêcher des émanations nuisibles ; chez les autres, au contraire, dans le Midi, et les pays savonniers par exemple, là où la production de cet acide est telle qu'il ne possède qu'une valeur insignifiante, l'industriel se propose pour but de transformer le gaz acide en un produit que l'on puisse impunément laisser écouler ou se perdre.

Nous allons passer en revue les diverses méthodes employées à ces deux points de vue, en nous occupant naturellement d'abord de celles qui ont pour but de recueillir l'acide chlorhydrique pour le livrer ensuite au commerce.

Il est une règle générale que nous rencontrons tout d'abord; tout appareil de condensation se termine par une communication directe avec la cheminée la plus haute que possède l'usine (il en est de 50 mètres de hauteur et même plus), afin que mélangées avec tous les produits de la combustion des divers appareils, divisées par eux et lancées d'ailleurs à une grande hauteur, les dernières traces d'acide chlorhydrique que l'on a été impuissant à condenser soient le moins nuisibles qu'il se peut.

Le premier appareil de condensation que nous rencontrions est celui que nous avons déjà décrit pour la condensation des vapeurs nitreuses dans la fabrication de l'acide sulfurique[1]; il est

[1] Voir page 31.

basé sur la grande solubilité de l'acide chlorhydrique dans l'eau. Il consiste en une série de dames-jeannes en grès A A′, communiquant deux à deux au moyen de tuyaux courbes en poterie *a*, *ba′*, *b′*, et munies chacune d'un tuyau ouvert plongeant presque jusqu'au fond et formant fermeture hydraulique; au moyen d'une rigole MM′ qui, placée à la partie supérieure de la rangée de jarres, amène l'eau, et dans laquelle on plonge la courte branche d'un syphon, chacune des bouteilles est remplie d'eau à moitié; le gaz circulant librement dans tout cet appareil s'y dissout, et lorsque la solution est arrivée au degré convenable, on soutire, au moyen d'un syphon amorcé plongeant par le tube ouvert, et on laisse écouler l'acide soit dans une rigole inférieure N N′, soit dans une tourie qu'on amène à la portée du syphon. Quelquefois les jarres sont munies de robinets en grès à la partie inférieure, ce qui permet de faire le soutirage sans employer de syphon; mais c'est là un cas encore assez rare, à cause du prix élevé de ces appareils. C'est cependant celui représenté dans notre figure 210.

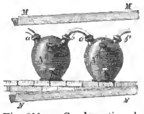


Fig. 210. — Condensation du gaz acide chlorhydrique dans des bonbonnes simples.

Un autre mode de condensation au moyen de jarres, plus méthodique et d'une manœuvre plus facile, tend à se généraliser. Dans ce système, l'écoulement de l'acide concentré est continu à l'une des extrémités, tandis qu'à l'autre, l'introduction de l'eau est également continue; les dames-jeannes communiquent de l'une à l'autre au moyen de tubes en caoutchouc placés à la partie inférieure, de telle sorte que le liquide se transporte de lui-même d'une extrémité à l'autre de l'appareil. A est la première jarre (fig. 211), la plus éloignée des fours ou des cylindres; elle porte trois tubulures : l'une *a* communique avec la cheminée d'appel; la seconde *b* porte un entonnoir muni d'un tube descendant presque au fond de la bouteille; la troisième porte un tuyau courbe qui communique avec une deuxième jarre; celle-ci, de même que les suivantes, ne porte que deux tubulures servant à établir la communication supérieure entre les bouteilles. Au tiers de la hauteur de A s'enchâsse un gros tube de caoutchouc H qui va rejoindre B; ce caoutchouc est fortement luté sur les bouteilles et vernissé extérieurement. B communique avec C au moyen d'un caoutchouc semblable H′, et ainsi de suite. A l'extrémité de la

série, la dernière jarre, celle qui se trouve le plus rapprochée du four, porte un robinet en grès. La marche continue de cet appareil est facile à saisir; en effet, par un robinet *r*, un filet d'eau coule constamment dans la dernière bouteille A, et détermine un écoulement d'une bouteille dans l'autre au moyen des tubes H, H′, H″; en même temps le gaz acide pénètre dans la série en sens inverse, c'est-à-dire qu'entré près des fours il sort par le tube *a* de A pour se rendre dans la cheminée d'appel; mais,



Fig. 211. — Condensation de l'acide chlorhydrique dans une série de bonbonnes communiquant entre elles (écoulement continu).

sur son parcours, il a rencontré constamment un courant d'eau de moins en moins chargée, et par suite il a été de plus en plus absorbé; le liquide arrivant aux jarres placées près des fours a donc été, pendant sa marche à travers toute la série, en contact avec ce gaz, de telle sorte qu'il en est saturé, et que l'acide qui s'écoule de la première, d'une façon constante, est de l'acide commercial. Au fur et à mesure que celui-ci s'écoule, il est remplacé par une quantité équivalente de liquide très-chargé venant de la bouteille précédente, et ainsi de suite jusqu'à la dernière A, où l'eau faiblement acidule, qui s'écoule dans B, est remplacée par l'eau pure venant de *r*. Au-dessous du robinet de la bouteille par laquelle se fait l'écoulement, on dispose une tourie qu'on remplace lorsqu'elle est remplie. Dans quelques usines, pour éviter même ce maniement, on ajoute en contre-bas, à l'extrémité de l'appareil, deux grandes jarres en grès capables de contenir l'acide produit par le travail de toute la journée, et que, par suite, l'on n'a besoin de vider qu'une fois toutes les vingt-quatre heures. Il est facile de saisir les avantages que présente ce système, dans lequel, comme on vient de le voir, il n'y a pour ainsi dire aucune main-d'œuvre.

Nous avons déjà décrit, à l'occasion de l'acide sulfurique, l'emploi que fait M. Kuhlmann du carbonate de baryte naturel pour absorber les dernières traces des vapeurs acides. M. Kuhlmann applique également ce procédé à la condensation des vapeurs d'acide chlorhydrique. La marche du procédé et les appareils sont identiquement les mêmes dans ce cas que dans le premier, et il est inutile de les décrire ici de nouveau.

Dans certaines localités, dans les Vosges ou le Midi, par exemple, où la nature présente des matériaux pierreux spéciaux, on remplace les dames-jeannes fragiles, et n'offrant jamais qu'une surface restreinte à la condensation, par des sortes de boîtes rectangulaires en grès des Vosges d'une capacité intérieure de 2 mètres cubes environ, et dont les parois ont à peu près 20 cent. d'épaisseur. Ces auges sont plus larges que hautes; remplies d'eau jusqu'au tiers de leur hauteur environ, elles offrent une grande surface à la condensation, et d'ailleurs l'indestructibilité des matériaux qui les forment permet d'en multiplier le nombre sans

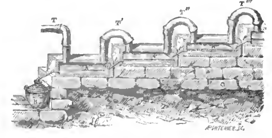



Fig. 212.—Condensation de l'acide chlorhydrique dans une série d'auges en grès disposées en gradins.

grande dépense. On les dispose A, A′, A″ en gradins les unes à la suite des autres; le gaz acide arrive du four par le tuyau T dans celui de ces vases qui se trouve placé à l'extrémité inférieure A, et circule dans toute la série par une marche ascendante, tandis que l'eau, arrivant au contraire à la partie supérieure, parcourt cette même série en sens inverse du gaz acide. Grâce à cette disposition, la solution acide augmente en richesse au fur et à mesure qu'elle descend. D'ailleurs de petits conduits en plomb ou en poterie *t*, *t′*, *t″*, placés au niveau du liquide dans chacun de ces vases, déversent cette solution acide, de l'un dans l'autre, d'une manière continue. Ils communiquent de l'un à l'autre par des tuyaux en poterie coudés T, T′, T″, comme des jarres ordinaires. Cette méthode, qui n'est applicable que dans certaines localités, est à coup sûr la plus parfaite que l'on puisse rencontrer.

Il nous faut maintenant, à côté des méthodes que nous venons d'examiner, jeter un coup d'œil sur celles qui n'ont pour but que de se débarrasser de l'acide chlorhydrique sans avoir la prétention d'en tirer aucun parti.

C'est à Marseille principalement que la condensation de l'acide

chlorhydrique est souvent, pour les industriels, un grand embarras. Là, comme nous le verrons bientôt en parlant de la soude, le four à sulfate est, en général, associé au four où se prépare le carbonate alcalin; le tirage est le même pour l'un et pour l'autre, et l'énergie qu'il doit posséder pour la fabrication de l'alcali est telle qu'il serait impossible d'interposer entre le four et la cheminée un condensateur comme ceux que nous venons de décrire. D'ailleurs la production de l'acide est tellement considérable, par suite du grand besoin de sulfate de soude, qu'il est difficile de lui trouver un emploi. Aussi préfère-t-on le perdre; mais l'hygiène exige qu'on le condense. Pour y parvenir, on emploie divers moyens; ainsi par exemple, on dispose entre les fours et la cheminée de longues galeries dont les parois sont faites de calcaire ou carbonate de chaux et remplies de blocs de même substance. Le tirage se faisant à travers ces galeries, l'acide rencontre le carbonate de chaux, l'attaque, en sépare l'acide carbonique et le transforme en chlorure de calcium; lorsque les blocs sont complétement décomposés, on les remplace par de nouveaux.

Quelques usines, favorisées par leur position, parviennent plus simplement encore au même résultat. Placées à côté de collines de craie (carbonate de chaux), elles utilisent celles-ci pour remplacer à la fois galeries et cheminées d'appel. On creuse sur ces collines des canaux ascendants, au-dessus desquels on forme une voûte avec les morceaux crayeux retirés du sol; la partie supérieure est mastiquée avec de la terre, et c'est par là que se fait le tirage. Lorsque cette craie, par l'usage, est décomposée, elle s'effondre; on répare alors la voûte avec quelques blocs de craie, et lorsque la décomposition est partout complète, on abandonne le canal et l'on en creuse simplement un autre à côté.

Dans d'autres, enfin, situées au bord de la mer, l'acide chlorhydrique parcourt de longues galeries où circule un courant d'eau qui se charge de cet acide et va se perdre ensuite dans la mer.

Un moyen de condensation, fort employé en Angleterre, consiste à faire arriver le gaz en dessous d'une sorte de tour remplie de cailloux ou de coke, et à la partie supérieure de laquelle coule constamment un filet d'eau. Celle-ci se divise en traversant cette colonne, dissout le gaz chlorhydrique, de telle sorte que l'acide liquide s'écoule à la partie inférieure, tandis qu'aucune trace de gaz ne s'échappe à la partie supérieure.

## III. — MODIFICATIONS DIVERSES APPORTÉES OU PROPOSÉES AUX MÉTHODES PRÉCÉDENTES.

Les appareils, tels que nous les avons décrits, n'admettent pour ainsi dire aucune modification, et les indications que nous avons données à leur sujet peuvent être considérées comme complètes. Cependant bien des tentatives ont été faites, quelques-unes avec succès, pour modifier la fabrication du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique ; mais c'est aux principes mêmes du travail, aux réactions principales que ces tentatives se sont attachées. Nous allons les passer en revue, avec d'autant plus de soin que quelques-unes d'entre elles sont peut-être appelées à un avenir industriel.

Tout d'abord se présente l'extraction directe du sulfate de soude des eaux de la mer, qui, dans un temps plus ou moins éloigné, est à coup sûr appelée à modifier les conditions de production des matières premières dont nous nous occupons. Quelque intérêt qu'elle présente cependant, nous n'en parlerons ici que pour constater son existence, un article spécial étant réservé à l'étude des produits extraits des eaux de la mer [1].

Dans un autre ordre d'idées, des tentatives ont été faites qui peuvent, dans des circonstances données, fournir des résultats économiques. Elles ont pour but de substituer à l'acide sulfurique des sulfates à bas prix, capables d'abandonner dans des conditions données leur acide qui devient alors susceptible d'agir sur le sel par double décomposition, absolument comme s'il était libre. C'est principalement aux magmas d'alun [2], ou plus simplement encore aux schistes pyriteux oxydés par l'action lente de l'air ou l'action vive du grillage que s'applique le procédé. Le mélange de chlorure de sodium et de sulfate est introduit dans un four à réverbère, où il est soumis à l'action de la chaleur. Une température peu élevée, le rouge obscur, suffit pour opérer la double décomposition qui est rendue plus rapide et plus complète par l'emploi de la vapeur d'eau. Le dégagement d'acide chlorhydrique est toujours accompagné d'une abondante production de chlore. Le sulfate de soude produit est naturellement mélangé d'alumine et de sesquioxyde de fer que l'on sépare par l'intermédiaire de l'eau, ou que, plus simplement encore, on laisse dans le produit

[1] Voir *Sel marin* et *Sel gemme* (S).

[2] Voir *Aluns* et *Couperoses*. (Al.)

lorsque celui-ci doit être employé à la fabrication de la soude.

M. Ramon de Luna (janvier 1856) est arrivé en marchant dans la même voie à des résultats pratiques fort remarquables. Le sulfate qu'il emploie est celui de magnésie dont certaines mines d'Espagne d'une part, l'eau de la mer d'une autre, offrent à l'industrie des quantités considérables. Si l'on chauffe au rouge un mélange intime de 2 parties de sulfate de magnésie cristallisé, c'est-à-dire hydraté, et de 1 partie de chlorure de sodium, de l'acide chlorhydrique se dégage, et le résidu se compose essentiellement de sulfate de soude et de magnésie. Traité par l'eau à 90° C., ce résidu lui abandonne, à l'exclusion de la magnésie, le sulfate de soude seul, mélangé peut-être de quelques traces de sulfate de magnésie échappé à la décomposition, mais que l'on sépare aisément en ajoutant à la solution un peu de lait de chaux. L'opération est conduite dans des cylindres en fonte communiquant avec un appareil condensateur ordinaire. Lorsque l'acide ne se dégage plus, on détache le sel fixe resté dans les cylindres, on le lessive, et finalement on l'évapore et on le calcine d'après les méthodes usuelles. La méthode de M. Ramon de Luna a reçu la sanction de la pratique : une usine a été montée, qui marche d'après ces principes, et M. de Luna annonçait, dès le mois de janvier 1856, avoir fabriqué plus de 12,000 kilogr. de sulfate de soude plus pur que celui du commerce.

En Angleterre, on a préconisé et appliqué, dans ces dernières années, des méthodes dont le but est le même, la suppression de l'acide sulfurique, mais qui théoriquement semblent d'une exécution bien plus difficile que les précédentes. Dans celles-ci, en effet, c'est un sulfate qui est mis en présence du sel marin, et, dès lors, la réaction est facile à comprendre ; dans celles-là, au contraire, les pyrites sont employées à l'état naturel, à l'état de sulfure, et c'est à la décomposition de la vapeur d'eau que peut seule être attribuée l'oxydation du sodium et du soufre. Dans cet ordre d'idées, M. Longmaid s'est particulièrement distingué, et les produits qu'il avait envoyés à l'exposition universelle de Londres y ont été récompensés d'une grande médaille. Sa méthode consiste dans la décomposition du sel commun au moyen des pyrites de fer renfermant 2 ou 3 pour 100 de cuivre. L'expérience a démontré qu'avec ces minerais la production du sulfate de soude était économique, les résidus présentant pour l'extraction du cuivre une certaine valeur. On assure même que l'opération est praticable alors que la pyrite est simplement ferru-

gineuse et ne renferme pas de cuivre qu'on puisse recueillir.

Une usine montée sur ce principe à Ardrossan (Écosse), depuis trois années environ, opère de la manière suivante : on prend les schistes sulfureux (renfermant de 10 à 30 pour 100 de soufre) et on les pulvérise avec du sel gemme, sans le raffiner, et en le prenant tel qu'il sort de la mine. Le mélange est alors tamisé et moulé sous la forme de briques au moyen d'une machine à forte pression. Ces briques sont empilées dans des fours et calcinées, la chaleur étant fournie par un foyer à coke placé au-dessous. Au bout de trois ou quatre semaines, la décomposition est à peu près complète, le sulfate de soude est formé et l'acide chlorhydrique s'est dégagé. Les briques sont alors jetées dans des bacs et lessivées. La liqueur est ensuite évaporée à sec; mais comme la décomposition n'est jamais complète par ce procédé, et comme il reste une grande quantité de chlorure de sodium non décomposée, le résidu sec obtenu comme on vient de le dire est traité dans d'autres fours par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour compléter la décomposition. On chauffe ensuite fortement pour rendre insolubles les chlorures de fer et d'aluminium qui proviennent des schistes. Le reste du travail est identique aux procédés ordinaires. On le voit, dans cette méthode, les schistes sulfureux ne font qu'une partie de l'opération, et celle-ci doit être achevée au moyen de l'acide sulfurique. Nous ne savons si les essais entrepris à Ardrossan ont conduit à des résultats économiques, mais, quoi qu'il en soit, ces méthodes sont dignes d'attention.

Il ne nous reste plus qu'à signaler quelques méthodes qui ne présentent qu'un moindre intérêt. La première, appliquée à Grenelle dès 1795, consiste à faire dissoudre à chaud du chlorure de sodium dans une solution de sulfate d'ammoniaque; une double décomposition s'opère, et par le refroidissement il se dépose d'abord du sulfate de soude, qu'on enlève ou qu'on débarrasse par décantation de l'eau mère surnageante; puis, en second lieu, du chlorhydrate d'ammoniaque qu'on livre au commerce.

La seconde, due à M. Pelouze, et qui semble plutôt du domaine du laboratoire que de celui de l'industrie, réside dans la décomposition au rouge du chlorure de magnésium hydraté en magnésie anhydre et en acide chlorydrique gazeux que l'on peut recueillir à la manière ordinaire.

Citons enfin, pour terminer, le procédé autrefois en usage, abandonné depuis à cause de ses mauvais résultats, et qui con-

sistait à calciner ensemble un mélange de sel et de sable ou d'argile.

## V.—SOURCES NATURELLES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DE SULFATE DE SOUDE.

Le sulfate de soude et l'acide chlorhydrique se rencontrent tous deux dans la nature. Sans parler des incalculables quantités qui gisent dans nos mers, nous dirons que le sulfate de soude naturel était peu connu, lorsque, il y a quelques années, des gîtes puissants de ce sel furent découverts dans la vallée de l'Èbre, sur les confins de la Navarre et de la Vieille-Castille, en Espagne, notamment aux environs de Lodosa. Les gisements principaux sont ceux d'Alcanadra et d'Andosilla. Dans ces localités le sulfate de soude naturel donne lieu, dès à présent, à des exploitations importantes, qui s'exécutent tantôt par tranchées, tantôt par galeries souterraines. Ce sel y existe entre des lits d'argiles grasses et de gypse; celui-ci forme en outre des rognons dans le sulfate de soude; ces couches de sulfate ont ordinairement de 50 à 60 centimètres d'épaisseur; on en cite une de 6 mètres d'épaisseur. Depuis, de nouveaux gisements ont été encore découverts en Espagne, et l'on doit citer ceux de la Calatayud et de Corvera en Catalogne, de Cabezon de la Sal, près de Santander et de Calmenar de Oreja, dans la province de Madrid.

Ajoutons que le sulfate de soude se rencontre en dissolution dans un grand nombre de lacs et de sources minérales, principalement celle de Luxeuil et de Kreutznach.

Quant à l'acide chlorhydrique, il se rencontre à l'état gazeux, près des cratères des volcans, notamment du Vésuve, comme l'acide sulfurique; on le rencontre en dissolution dans les eaux de certaines sources ou de certains fleuves. M. de Humboldt a signalé sa présence dans les eaux thermales de Chucandiro, de Guinche, de Saint-Sébastien et de plusieurs autres localités entre Valladolid et le lac de Cusco au Mexique.

## VI. — USAGES DU SULFATE DE SOUDE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Ces usages sont nombreux et importants. La fabrication de la soude artificielle donne d'abord au sulfate de soude une valeur immense; la verrerie en consomme aussi directement d'énormes quantités. Il sert également à produire les mélanges réfrigérants. La médecine l'emploie sous le nom de sel de Glauber, ou de sel

d'Epsom, suivant qu'on a laissé refroidir les solutions lentement, ou qu'on les a agitées pendant leur refroidissement, de manière à obtenir ou de gros cristaux limpides, ou de petits prismes brillants; les uns et les autres ayant d'ailleurs exactement les mêmes propriétés et les mêmes vertus.

Le principal emploi de l'acide chlorhydrique est la préparation du chlore, des hypochlorites ou chlorures décolorants, etc. La fabrication du sel ammoniac, du chlorure de zinc, des oxymuriates d'étain, des chlorures d'antimoine pour la teinture, en consomme des quantités importantes; il en est de même de l'acidification des os pour l'extraction de la gélatine; enfin l'acide chlorhydrique est employé à la préparation de l'acide carbonique pour l'eau de Seltz, de l'eau régale, des produits de laboratoire, etc.

---

## CHAPITRE III.—ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE.

---

### I. — FABRICATION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

#### THÉORIE DE SA FORMATION.

Parmi les produits innombrables qu'a fait connaître la chimie, l'eau-forte est sans contredit l'un des plus anciens. Il y a plus de six siècles, en effet, que Raymond Lulle en fit la découverte; et même, si l'on s'en rapporte à d'intéressantes recherches archéologiques récemment entreprises par le docteur Herapath, les anciens Égyptiens eux-mêmes auraient connu cet acide et ses propriétés. Plus connue aujourd'hui sous le nom d'acide nitrique ou azotique, l'eau-forte est devenue un élément de grande fabrication dont les arts tirent un précieux parti, et dont la France seule produit annuellement plus de quatre millions de kilogrammes.

La théorie de sa production est facile à comprendre; l'industrie n'emploie dans ce but qu'une seule méthode, c'est celle que le laboratoire a enseignée, que les notions de chimie [1] ont fait connaître, et qui repose sur la décomposition des azotates de potasse ou de soude par l'acide sulfurique hydraté. Nous ne reviendrons

[1] Voir *Introduction*, page 115.

pas sur ce point; qu'il nous suffise de rappeler l'équation suivant laquelle a lieu la décomposition :

$$\underbrace{NaO, AzO^5}_{\text{Azotate de soude.}} + \underbrace{2SO^3, HO}_{\text{Acide sulfurique hydraté.}} = \underbrace{AzO^5, HO}_{\text{Acide azotique hydraté.}} + \underbrace{NaO(SO^3)^2}_{\text{Bisulfate de soude.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}}$$

équation qui nous montre d'ailleurs que la réaction a lieu non pas d'équivalents à équivalents, mais nécessite deux fois plus d'acide sulfurique que n'en indique la théorie.

La production de l'acide azotique s'opère dans des appareils analogues à ceux qu'emploie la fabrication du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique. Dans des vases en fonte, de forme variable, on chauffe l'azotate à décomposer avec l'acide sulfurique, l'acide azotique monohydraté mis en liberté distille et vient se condenser dans des appareils de même genre que ceux dont nous avons parlé pour l'acide chlorhydrique, mais dont les dimensions sont plus petites par suite de la moindre volatilité de l'acide azotique. En outre, il reste dans les appareils une masse spongieuse de bisulfate de soude hydraté, $NaO, HO (SO^3)^2$, qui, calciné plus tard avec un équivalent de sel marin ($NaCl$), décompose celui-ci, en dégage de l'acide chlorhydrique et reproduit deux équivalents de sulfate neutre de soude $2(NaO,SO^3)$.

La marche de l'opération ne présente pas dans toute sa durée une régularité parfaite; l'acide azotique est, on le sait, également décomposable par l'acide sulfurique concentré et par une température élevée. Aussi, au commencement de la réaction, alors que l'acide sulfurique n'a pas encore attaqué tout l'azotate, que par suite il se trouve en excès, les premières portions d'acide azotique se trouvent-elles décomposées en oxygène et en acide hypoazotique (vapeurs nitreuses, vapeurs rutilantes) d'après l'équation :

$$\underbrace{SO^3, HO}_{\text{Acide sulfurique monohydrate.}} + \underbrace{AzO^5, HO}_{\text{Acide azotique.}} = \underbrace{SO^3, 2HO}_{\text{Acide sulfurique bihydrate.}} + \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}} + \underbrace{AzO^4}_{\text{Acide hypoazotique.}}$$

Celui-ci, qui est gazeux, s'échappe en partie sans pouvoir être recueilli dans les appareils condensateurs; une portion seulement se dissout dans l'acide azotique, le rougit, le rend impur et nécessite une opération postérieure qu'on désigne sous le nom de blanchiment, et dont le but est de chasser hors du liquide azotique ces vapeurs rutilantes qui s'y sont dissoutes et qui le souillent. Vers la fin de l'opération, la température s'élève fortement, et l'on voit se reproduire le même et fâcheux phénomène : les dernières portions d'acide azotique se décom-

posent en oxygène et en vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique.

Si, l'on cherche à reconnaître lequel est préférable de l'azotate de soude ou de celui de potasse qui tous deux sont, comme nous l'avons dit, propres à cette fabrication, on voit de suite que ni l'un ni l'autre ne doivent être absolument préférés, et que le fabricant doit être guidé dans son choix par le prix courant de la matière première (azotate) et celui du résidu (sulfate de potasse ou de soude). Ainsi, depuis quelques années, l'écart considérable qui existe entre le prix de la potasse dans l'azotate et dans le bisulfate rend impossible l'emploi de l'azotate de potasse pour la fabrication qui nous occupe; au contraire même, il est avantageux de produire artificiellement, au moyen de l'azotate de soude et du chlorure de potassium, l'azotate de potasse que réclament diverses fabrications, celle de la poudre par exemple.

Le degré de concentration de l'acide sulfurique à employer mérite un sérieux examen, et des inconvénients différents se présentent suivant qu'il est fort ou faible. L'acide sulfurique, en effet, réagit sur l'acide azotique avec d'autant plus d'énergie qu'il est plus concentré, et le décompose d'autant plus facilement en acide hypoazotique et en oxygène; d'un autre côté, il attaque la fonte des appareils dans un rapport inverse, c'est-à-dire avec d'autant plus de force qu'il est plus étendu. Si donc le fabricant verse dans ses appareils de l'acide à 60° par exemple, ceux-ci seront peu attaqués, mais il se formera de grandes quantités d'acide hypoazotique; si au contraire, il emploie l'acide à 52°, c'est-à-dire sortant des chambres, celui-ci exercera sur les appareils en fonte une action assez énergique, mais par compensation il y aura peu d'acide azotique décomposé. On ne peut donc préconiser l'emploi de tel acide plutôt que de tel autre; il semble cependant préférable de sacrifier les appareils au plus grand rendement en acide azotique dont le prix est fort élevé, et par suite d'introduire de l'acide sulfurique à 52°.

La fabrication de l'acide azotique peut, comme celle de l'acide chlorhydrique, se diviser en deux parties indépendantes l'une de de l'autre : 1° la production ; 2° la condensation. En adoptant cette marche que nous avons suivie déjà, nous simplifierons cette étude; nous nous occuperons ensuite du blanchiment de l'acide brut.

## II. — APPAREILS DE PRODUCTION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

L'appareil le plus généralement employé est à peu près identique à celui que nous avons précédemment décrit pour la fabrication de l'acide muriatique et du sulfate de soude; il se compose de cylindres en fonte d'une épaisseur de 5 centimètres environ, disposés horizontalement sur des foyers séparés. Chacun de ces cylindres C est d'environ 1m 60 de longueur, et de 60 cent. de diamètre; fermé à l'une de ses extrémités par un fond fixe F, venu à la fonte avec le cylindre lui-même, il peut l'être en avant au moyen d'un disque mobile D, percé à la partie supérieure d'un

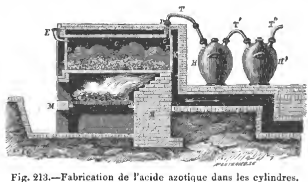


Fig. 213.—Fabrication de l'acide azotique dans les cylindres.

trou permettant l'introduction d'un entonnoir E. Près du fond fixe F, sur la surface latérale du cylindre, a été ménagée une ouverture circulaire de 15 centimètres de diamètre environ, et dont les bords se relèvent de façon à constituer l'origine d'un tuyau. Le cylindre est disposé dans le foyer de telle sorte que cette ouverture *o* soit placée à la partie supérieure; un tuyau en poterie P, de 40 cent. de longueur environ, s'y engage et conduit les vapeurs dans l'appareil de condensation H H'. Les cylindres, bien entendu, reposent par leurs extrémités seules sur des massifs en maçonnerie M M', et le fourneau se referme immédiatement au-dessus d'eux sous forme de voûte; celle-ci communique avec des conduits K K', se rendant à une grande cheminée d'appel qui ne peut, par son tirage, entraîner au dehors les produits de la combustion que lorsqu'ils ont circulé tout autour du cylindre C, et au-dessous des premières bouteilles de condensation. Dans ce dernier parcours, ils élèvent la température de ces bouteilles, et

cette disposition a pour but d'éviter qu'il n'y ait au commencement de l'opération une trop grande différence entre la température de ces vases et celle du produit distillé qui vient s'y condenser.

Les cylindres sont, le plus souvent, disposés six par six, à côté les uns des autres; leur ensemble constitue ce qu'on appelle une batterie. Les fourneaux sont ordinairement, comme l'indique la fig. 213, construits un peu en contre-bas du sol, de telle sorte que les cylindres se trouvent à peu près au niveau de celui-ci. Cette disposition facilite le travail.

Voyons maintenant comment est conduite l'opération dans un semblable appareil. Le matin, les ouvriers chargent à la pelle, dans chaque cylindre, 80 à 90 kilogr. d'azotate de soude; puis ils placent le disque d'avant et le lutent fortement avec un mélange d'argile et de fiente de cheval qui se dessèche très-vite. Cela fait, ils introduisent par l'entonnoir E la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la réaction. Celle-ci varie d'ailleurs avec le degré de concentration de l'acide; si on l'emploie à 52°, on ajoute 100 pour 100 du poids de l'azotate de soude; s'il est, au contraire, à 60°, on n'en ajoute plus que 80 pour 100. La réaction commence aussitôt, la masse mousse à froid, et les premiers produits sont presque exclusivement formés d'acide hypoazotique. Tous les cylindres étant chargés, l'entonnoir enlevé, on ferme le trou par lequel a eu lieu l'introduction de l'acide au moyen d'un bouchon en poterie qu'on recouvre du même lut qui a servi à mastiquer le disque. Sous chaque cylindre, on a préalablement disposé des copeaux et du bois sec qu'on allume pour continuer la réaction; par-dessus, on jette de la houille, et on entretient le feu pendant huit ou dix heures, suivant la capacité des cylindres; la température doit s'élever peu à peu jusqu'à ce que le fond des cylindres soit au rouge. L'acide azotique distille et se rend par l'ouverture *o* dans l'appareil de condensation, dont nous allons nous occuper. La fin de l'opération est signalée, comme nous l'avons indiqué déjà, par la réapparition des vapeurs rouges; lorsqu'on la juge terminée, on arrête le feu et on laisse refroidir jusqu'au lendemain matin; c'est alors seulement qu'on opère le défournement. Dans chaque cylindre, on trouve une masse blanche spongieuse, dure, ayant subi une fusion pâteuse, formée de bisulfate de soude qu'on détache à la pince comme le sulfate de soude obtenu par la décomposition du sel. Le défournement opéré, les cylindres sont chargés de nouveau, et l'opération recommence exactement de la même manière que ci-dessus.

## III. — APPAREILS DE CONDENSATION DE L'ACIDE AZOTIQUE.

Les difficultés que présente la condensation de l'acide azotique ne sont pas très-considérables, grâce au peu de volatilité de ce corps [1]; néanmoins, l'élévation de son prix de revient, le peu de bénéfice qu'offre sa production astreignent le fabricant à de grandes précautions. C'est dans une série de 12 ou 15 bouteilles bitubulées en grès, de 50 à 60 litres chacune, que s'opère par le refroidissement la condensation des vapeurs azotiques. Le tube P en poterie (fig. 213), que nous avons inséré dans l'ouverture latérale ménagée au cylindre C, sert à établir la communication entre l'appareil producteur et celui destiné à la condensation. Un tube T en verre, deux fois recourbé, de 2 ou 3 centimètres de diamètre, conduit les vapeurs dans la première bouteille H, et sert à indiquer la marche de l'opération d'après la couleur des produits qui le traversent. Sa jonction au tube P, d'un côté, à la bouteille H, de l'autre, s'effectue au moyen de lut d'excellente qualité [2]. Un tube en grès T′ recourbé fait communiquer la bouteille H avec une deuxième bouteille H′, qui communique de même avec une troisième au moyen d'un tube T″, et ainsi de suite, jusqu'aux avant-dernières bouteilles, dont la jonction a lieu non plus au moyen de tubes de grès, mais par des tubes en verre recourbés qui servent, comme ceux placés au commencement, à suivre la marche de l'opération. La dernière bouteille communique avec des conduits inclinés en poterie, dont on prolonge la course autant que le permet la disposition de l'usine, de manière à rendre la condensation aussi complète que possible. Au point le plus bas de leur course, ces conduits rencontrent encore une bouteille où viennent s'amasser ces derniers produits; puis ils se redressent et se rendent finalement dans la grande cheminée d'appel de l'usine.

L'acide azotique, au moment où il vient se condenser par refroidissement dans la première bouteille H, est monohydraté ($AzO^5,HO$); mais ce n'est pas sous cet état de concentration que l'industrie a coutume de l'employer, c'est principalement lorsqu'il marque 36° qu'elle en fait usage. Pour l'obtenir à cet état, il faut donc le mélanger avec une certaine quantité d'eau. On y parvient

[1] On se rappelle que l'acide azotique monohydraté ($AzO^5$, HO) bout à 123°.

[2] M. Plisson, fabricant d'acide azotique, emploie avec le plus grand succès un lut formé d'amiante et de silicate de soude.

directement en versant, au moment de la mise en train des cylindres, une quantité d'eau déterminée dans chaque bouteille ; elle varie naturellement avec le degré que l'on veut donner à l'acide, et sert non-seulement à étendre celui-ci, mais encore à favoriser sa condensation. Lorsque l'acide doit marquer 36°, on répartit entre toutes les bouteilles une vingtaine de litres d'eau pour 80 kilogr. d'azotate.

Suivant les règles générales à toute distillation, c'est dans les premières bouteilles que s'effectue le maximum de la condensation, et l'acide que renferment les dernières ne possède qu'un faible degré ; aussi ne recueille-t-on directement que l'acide des premières ; chaque matin, c'est-à-dire après chaque opération, l'appareil de condensation est entièrement démonté ; l'acide des quatre ou cinq premières bouteilles est recueilli et remplacé par une quantité d'eau égale à celle qui y avait été primitivement introduite ; ces quatre ou cinq bouteilles vont alors prendre le dernier rang à la queue de la batterie, tandis que celles qui les suivaient et qui renfermaient de l'acide faible sont rapprochées du four pour être vidées le lendemain, et ainsi de suite, de manière que chaque bouteille se trouve vidée tous les trois jours.

## IV.—BLANCHIMENT DE L'ACIDE AZOTIQUE.

Au sortir de l'appareil condensateur, l'acide azotique est rougi, souillé par les vapeurs d'acide hypoazotique qui s'y sont dissoutes. Si, dans cet état, il est propre à quelques opérations, par exemple à la fabrication de l'acide sulfurique, la majeure partie de celles auxquelles il est destiné exigent qu'il soit préalablement débarrassé de ces vapeurs. L'opération qui a pour but de les lui enlever est désignée sous le nom de *blanchiment*. Elle est basée sur la volatilité du gaz acide hypoazotique, et les fabricants l'accomplissent en chauffant l'acide azotique brut, jusqu'à ce que tout l'acide hypoazotique qu'il contient ait disparu et que lui-même soit devenu blanc et clair.

Elle s'effectue dans des bouteilles en grès semblables à celles qui ont servi à la condensation ; celles-ci sont placées dans une sorte de fourneau de galère en briques renfermant six foyers séparés. Sur chacun de ceux-ci, et s'enfonçant dans le fourneau lui-même, est une grande marmite en fonte MM' (fig. 214); au fond de celle-ci on place un lit de cendres de 2 ou 3 centimètres d'épaisseur sur lequel on asseoit la bouteille B à peu près pleine d'acide azotique brut ; on remplit ensuite de cendres jusqu'à mi-hauteur

l'espace libre entre elle et la chaudière. Un tube en verre recourbé

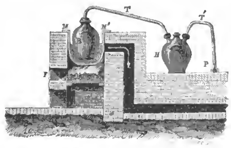


Fig. 214.—Blanchiment de l'acide azotique.

T communique avec une bouteille H qui elle-même est mise en communication par un tube T′ avec un tuyau incliné en poterie P, disposé dans la longueur de la galère et dont par suite la figure ne montre que la section. Ce dernier tube en poterie conduit les vapeurs dans la grande cheminée de l'usine. L'appareil étant ainsi disposé, on allume le feu dans le foyer F, et l'on amène l'acide de la bouteille B à l'ébullition ; sitôt que ce point est atteint, on diminue le feu pour empêcher la distillation de l'acide azotique, et on le maintient à une température inférieure. On continue néanmoins à chauffer tant que l'on aperçoit dans le tube T les vapeurs rouge orangé de l'acide hypoazotique. Les portions d'acide azotique que l'élévation de la température peut avoir volatilisées se condensent dans la bouteille H, tandis que l'acide hypoazotique se rend par le conduit P dans la cheminée d'appel. Lorsque dans le tube T l'on n'aperçoit plus aucune vapeur colorée, l'opération doit être considérée comme finie; on arrête le feu et on laisse refroidir, en ayant soin de déluter et d'ouvrir la bouteille B pour éviter que, par suite du refroidissement et de la condensation, l'acide hypoazotique gazeux qui remplit les tubes T, T′, P, et la bouteille H ne retourne en B pour se dissoudre de nouveau dans l'acide azotique, et le ramener à l'état d'impureté où il se trouvait avant le blanchiment.

## V.—PURIFICATION DE L'ACIDE AZOTIQUE DU COMMERCE.

Le chimiste, dans son laboratoire, a souvent besoin d'acide azotique pur, et celui que le commerce lui offre ne peut convenir à ses opérations. Il renferme, en effet, habituellement de l'acide hypoazotique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. Pour le purifier, on commence par ajouter, d'après les conseils

de M. Millon, une petite quantité d'urée, puis on le distille par la méthode de fractionnement qu'a proposée M. Barreswil. Cette opération se fait dans une cornue en verre, munie d'un récipient de même nature; on rejette le premier quart passé à la distillation et qui renferme tout l'acide chlorhydrique; on recueille les deux quarts suivants qu'on peut considérer comme purs, et on laisse dans la cornue le dernier quart qui renferme tout l'acide sulfurique. Si après cette distillation l'acide azotique n'était pas complétement pur, il suffirait de le redistiller une dernière fois en y ajoutant une petite quantité de nitrate d'argent.

## VI.—TABLEAU COMPARATIF DE LA DENSITÉ ET DE LA RICHESSE DE L'ACIDE AZOTIQUE.

La densité de l'acide azotique décroît au fur et à mesure qu'on l'étend d'eau; le tableau suivant réunit les états de concentration de l'acide azotique les plus saillants :

| DEGRÉS au pese-acide de Baumé. | PESANTEUR spécifique. | QUANTITÉ d'acide anhydre contenu dans 100 parties. |
|---|---|---|
| 10° | 1,070 | 10,3 |
| 15° | 1,109 | 15,2 |
| 20° | 1,151 | 21,5 |
| 30° | 1,245 | 33,4 |
| 32° | 1,266 | 35,8 |
| 36° | 1,310 | 42,2 |
| 38° | 1,333 | 45,4 |
| 41° | 1,376 | 51,9 |
| 45° | 1,422 | 61,9 |
| 46° | 1,431 | 62,9 |
| 49° | 1,478 | 72,9 |
| 51° | 1,498 | 84,2 |

L'acide azotique à 51° est le plus concentré que l'on puisse préparer, il répond à la formule $AzO^5,HO$. Des nombres qui précèdent, les premiers, de 10° à 41°, sont extraits d'un tableau fort étendu dressé par le docteur Ure, et sur l'exactitude duquel les chimistes ont élevé quelques doutes; les autres, de 41° à 51°, ont été établis par Thénard.

## VII.—MODIFICATIONS DIVERSES APPORTÉES OU PROPOSÉES A LA MÉTHODE PRÉCÉDENTE.

Si la science, comme nous l'avons dit en commençant, connaît depuis plus de six siècles l'acide azotique et les moyens de le pré-

parer, il y a, par contre, peu d'années que l'industrie sait l'extraire économiquement, et par le procédé que nous venons de décrire. Jusqu'au commencement de ce siècle, en effet, et même à une époque plus rapprochée de nous, l'industrie qu'on appelait celle du *distillateur d'eau-forte* s'exerçait au moyen du procédé défectueux que Raymond Lulle avait découvert en 1225, qui consistait à décomposer l'azotate de potasse par l'argile, silicate d'alumine hydraté, de manière à obtenir du silicate et de l'aluminate de potasse d'une part, et de l'autre de l'acide azotique. Sur un fourneau de galère construit en briques, on plaçait côte à côte environ 20 cornues de grès ou *cuines*, dont le col pénétrait dans un récipient en grès également et de même capacité que la cornue. Dans celle-ci, on introduisait un mélange bien écrasé, bien intime, de salpêtre et d'argile, dont les proportions, variables suivant la qualité de celle-ci, étaient ordinairement de 2 parties d'argile pour 1 de salpêtre; les deux parties de l'appareil étaient ensuite réunies librement, et l'on commençait à chauffer doucement pour opérer la décomposition[1]. Aussitôt qu'elle était commencée, ce qu'il était facile de reconnaître à la production des vapeurs rouges, on lutait ensemble la cornue et le récipient et l'on continuait ainsi l'opération jusqu'à ce qu'elle fût terminée. Les argiles préférées par les distillateurs étaient des terres rouges, très-friables, mêlées de petits grains de mine de fer. En opérant dans les meilleures conditions, on obtenait ainsi une quantité d'acide égale à 84 pour 100 du poids d'azotate de potasse. Ce résultat est fort éloigné de ceux qu'on obtient aujourd'hui en opérant avec l'acide sulfurique, et il s'explique d'ailleurs aisément par l'absence d'eau en quantité suffisante dans l'argile, absence d'eau qui se traduisait par la décomposition de quantités proportionnelles d'acide azotique.

L'industrie fut longtemps à abandonner ce procédé; aujourd'hui personne n'y a plus recours, la méthode plus constante et d'un rendement plus considérable que fournit l'emploi de l'acide sulfurique est généralement adoptée, et si d'intéressantes tentatives ont été faites pour la modifier, c'est dans la disposition des appareils et non pas dans le fond même du procédé.

### MODIFICATIONS A L'APPAREIL PRODUCTEUR.

Dans quelques usines, on a substitué aux cylindres que nous

[1] Le Conservatoire des Arts-et-Métiers possède un fort beau modèle d'un atelier de ce genre.

avons décrits un appareil qui, par sa forme, se rapproche de la cornue du laboratoire : c'est une chaudière en fonte C, dont le diamètre est de 1m,35 environ, et la profondeur de 0m,80 ; on y introduit 350 kilogr. d'azotate de soude et un poids correspondant d'acide sulfurique ; on ferme la chaudière avec son couvercle *c*, qu'on lute exactement; ensuite on ferme l'ouverture supérieure *a*

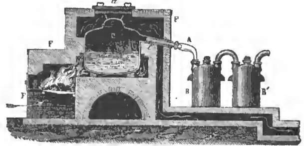


Fig. 215.—Chaudière pour la fabrication de l'acide azotique.

du fourneau F ; on met en communication la tubulure *t* de la chaudière C avec l'allonge en verre A, et celle-ci avec l'appareil condensateur que nous avons ici supposé formé de bonbonnes cylindriques, telles qu'on les emploie en Angleterre. L'opération est, du reste, conduite exactement comme dans les cylindres; la seule particularité consiste en ceci : que la distillation finie et le bisulfate étant encore pâteux, on enlève le couvercle *c* et l'on fait dans la masse de la substance fondue plusieurs incisions diamétrales ; par le refroidissement, le bisulfate éprouve un retrait qui permet ensuite d'enlever aisément les blocs ainsi séparés.

Les cylindres eux-mêmes ont subi quelques modifications dans le but de rendre aussi lente que possible leur destruction par les vapeurs acides. Le raisonnement et l'observation ont démontré que la moitié supérieure du cylindre s'attaquait seule, tandis que la moitié inférieure, abritée constamment ou par l'azotate, ou par le bisulfate, n'éprouvait d'altération qu'au bout d'un très-longtemps. Aussi les fabricants qui emploient des cylindres ordinaires les font-ils tourner de temps en temps, de manière que la même portion ne soit pas toujours exposée aux vapeurs acides. Pour parer à ces inconvénients, on a imaginé d'employer des appareils formés de deux demi-cylindres s'emboîtant l'un dans l'autre. Le demi-cylindre supérieur a été garni d'une voûte intérieure de briques sur champ qui l'abritent parfaitement et lui

donnent une durée indéfinie. La réunion des deux parties du cylindre se fait à emboîtement, et les joints sont garnis de plomb qui fond pendant l'opération en formant une fermeture hermétique. Cette méthode ayant l'inconvénient de donner quelquefois des fuites, plusieurs industriels ont adopté des cylindres venus d'un seul jet à la fonte, mais d'un rayon plus large dans une de leurs moitiés que dans l'autre; le demi-cylindre large a été ensuite intérieurement garni d'une voûte en briques sur champ comme les cylindres en deux parties dont nous parlions à l'instant. Ce dernier système paraît décidément être le meilleur.


Fig. 216.—Cylindre à rayons inégaux, intérieurement voûté en briques.

MODIFICATIONS A L'APPAREIL CONDENSATEUR.

Deux importantes modifications ont été, dans ces derniers temps, apportées aux dispositions de l'appareil condensateur. Les avantages que paraissent présenter l'une et l'autre nous engagent à les décrire en détail.

La première, dont nous avons vu faire usage dans l'usine de M. Chevé, a pour but d'éviter le blanchiment de la plus grande partie de l'acide obtenu. Nous avons vu plus haut que les vapeurs rouges d'acide hypoazotique ne se produisaient qu'au commencement et à la fin de l'opération. Il suffira donc de pouvoir réunir à part l'acide qui distille à ces deux instants pour obtenir d'un côté cet acide rouge qu'il faudra blanchir, et de l'autre l'acide qui distille pendant tout le reste de l'opération et qui, ne renfermant pas de vapeurs rouges, peut être immédiatement livré au commerce. On y parvient au moyen d'un robinet en grès à trois branches, dont on fait communiquer l'une A qui est droite avec l'appareil producteur, tandis que les deux autres B et B′ communiquent chacune avec une rangée différente de bouteilles. Le robinet, comme le montre le plan, est échancré de telle façon qu'en le retournant convenablement on établit la communication entre A, c'est-à-dire l'appareil producteur, et B, c'est-à-dire l'une des rangées de bouteilles, tandis que l'autre B′ se trouve complétement isolée.



Fig. 217.—Robinet en grès pour la séparation de l'acide nitrique rouge et blanc.

Pour faire usage de ce robinet avec avantage, on dispose l'appareil condensateur de la manière suivante : deux cylindres C et C′ sont réunis pour envoyer leurs vapeurs dans une même batterie de bouteilles; ces vapeurs passent par un tube en T dans le robinet R, dont l'une des branches communique avec une rangée de 4 bouteilles bitubulées A, A′, A″, A‴, dont la dernière porte un tube H qui se rend à la cheminée d'appel; l'autre branche communique de son côté avec une série de 9 bouteilles B, B′, B″,... Bɪx; cette dernière porte un tube H′ qui se rend dans la cheminée d'appel. La série des 9 bouteilles est destinée à recevoir l'acide rouge dont la production a lieu aux premiers moments surtout, c'est-à-dire lorsque la distillation est tumultueuse et la condensation difficile; la série de 4 sert à recueillir l'acide blanc. Lors donc que l'opération commence, il suffit de tourner le robinet de telle façon que les vapeurs passent dans la série de 9; lorsqu'à travers les tubes de verre recourbés qui réunissent les bouteilles on reconnaît qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges, on tourne le robinet en sens contraire, et lorsqu'à la fin celles-ci reparaissent, on le ramène simplement à sa position première. La séparation des deux acides par cette méthode est aussi commode qu'élégante, et cette disposition réalise une économie fort notable, par suite de la faible quantité d'acide qu'il reste à blanchir.

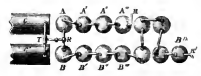


Fig. 218.— Appareil à condensations séparées pour l'acide nitrique.

La deuxième modification dont nous voulons parler est due à MM. Plisson et Devers, elle s'adresse au système de condensation tout entier. Dans ce procédé, celle-ci s'opère au moyen d'une série de 10 bouteilles étagées, dont 6 sont ouvertes par le bas et terminées en entonnoirs, de manière à pouvoir pénétrer à frottement dans la tubulure d'une bouteille ordinaire; une d'elles est représentée isolément en G (fig. 219). Du cylindre caché dans le massif en briques M sort un tube en grès; dans celui-ci s'emmanche un tube en verre deux fois recourbé, qui vient s'adapter à l'une des trois tubulures d'une première bouteille A. C'est dans celle-ci que s'arrêtent les premières portions de l'acide, et elle est utile surtout pour le cas où la réaction deviendrait tumultueuse et où le mélange, se mettant à mousser, entraînerait des impuretés dans l'appareil condensateur. Cette bouteille est munie d'un petit tube *t*, dont nous décrirons la disposition, et qui forme fermeture hy-

draulique, de telle sorte qu'aussitôt que le liquide a atteint quelques centimètres de hauteur, le surplus s'en écoule régulièrement

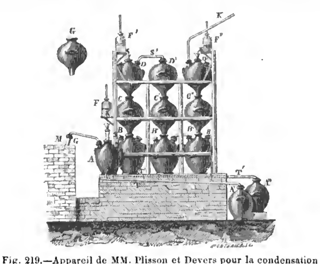


Fig. 219.—Appareil de MM. Plisson et Devers pour la condensation de l'acide azotique.

au moyen du tube T dans une bouteille A' hermétiquement lutée. La bouteille A porte à sa seconde tubulure un entonnoir-syphon par lequel l'eau du flacon F s'écoule et vient aider à la condensation ; au moyen d'un tube de verre S, les vapeurs passent dans la bouteille B, munie également d'un tube à fermeture hydraulique, et laissant écouler, comme les deux autres bouteilles B' et B'', les produits qui s'y sont condensés par uu tube T' que la figure montre en ligne ponctuée, et finalement dans la bouteille A''. De B, les vapeurs non condensées passent en C, puis en D, qui communiquent entre elles par la partie inférieure. (Il est bien entendu que toutes ces jointures sont revêtues d'un lut inattaquable qui les clôt hermétiquement.) Dans ces deux bouteilles, la grande surface que rencontrent les vapeurs en condense une partie qui retombe en B pour s'écouler en A'' ; le reste passe par le tube de verre *s'* en D', puis C', puis B', où s'arrêtent les parties condensées ; de là, le tube S'' leur fait parcourir la route B''C''D'', et de cette dernière bouteille les vapeurs non condensables s'échappent par le tube K pour rejoindre la cheminée d'appel après avoir parcouru de longs conduits en poterie. En F' et F'' se trouvent deux écoulements d'eau qui, joints à celui du flacon F, com-

plètent la quantité de liquide nécessaire pour abaisser à 36° l'acide produit. Pour éviter la pression dans les bouteilles A′ et A″, un tube H, et un semblable H′ que la figure ne peut montrer, partent de T et T′ pour conduire les vapeurs non condensées dans la bouteille B″, où elles rejoignent celles du reste de l'appareil.

En somme, dans cet appareil qui, au premier abord, paraît compliqué, mais dont le travail est facile, les vapeurs acides, dans leur parcours, se condensent d'abord dans la bouteille A qui les conduit à un récipient particulier A′, précaution heureuse au cas où ces portions, les premières condensées, renfermeraient des impuretés, puis dans les bouteilles BB′B″ d'où le produit liquide s'écoule dans un récipient commun A″.

Les avantages que présente ce nouveau mode de condensation paraissent considérables; les appareils une fois montés n'ont besoin d'être remaniés que fort rarement; la main-d'œuvre qu'exige chaque jour la vidange de l'appareil ordinaire, la consommation de lut qui en est la conséquence se trouvent ainsi évitées; en outre, dans leur longue course, les vapeurs rencontrent de grandes surfaces qui activent la condensation comme le montre le rendement de 132 à 134 kilogr. d'acide à 36° pour 100 d'azotate, obtenu avec cet appareil par MM. Devers et Plisson, au lieu de 125 à 128 pour 100 fournis par les appareils ordinaires.

Il nous reste, pour terminer, à décrire les dispositions intérieures des bouteilles et syphons formant fermeture hydraulique qu'emploient MM. Devers et Plisson. Chacune des bouteilles de la rangée inférieure est munie d'un tube recourbé en grès T, adhérent au fond de la bouteille et dont l'ouverture O est libre; une fente latérale L établit la communication entre l'intérieur de ce tube et le liquide de la bouteille, et s'élève naturellement à une hauteur moindre que l'ouverture O. On comprend aisément comment ce petit tube forme une fermeture hydraulique à la bouteille.



Fig. 220. — Bonbonne de l'appareil Devers et Plisson.

Fig. 221.—Entonnoir-syphon.

Quant à l'entonnoir-syphon dont font usage MM. Devers et Plisson, c'est un tube en grès de 3 cent. de diamètre environ, dont la paroi latérale est percée longitudinalement de manière à donner une cloison intérieure. Le liquide

tombant dans l'intérieur de ce tube s'y maintient tant que son niveau n'arrive pas à celui de l'ouverture O, mais sitôt qu'il y est parvenu, l'écoulement se produit par celle-ci proportionnellement à la chute du liquide par l'entonnoir E, tandis que les gaz ne peuvent s'échapper en rebroussant chemin à travers le tube.

### VIII.—USAGES DE L'ACIDE AZOTIQUE.

Ces usages sont extrêmement multipliés : la fabrication de l'acide sulfurique, l'affinage des métaux précieux, le dérochage du cuivre et de ses alliages, la préparation de l'acide carbazotique, de l'acide oxalique, celle des fulminates pour amorces, la fabrication de l'azotate de mercure, le secrétage des poils pour la chapellerie, etc., sont les industries qui en consomment les plus grandes quantités; mais, à côté d'elles, l'acide azotique reçoit une multitude d'emplois de moindre importance, qu'il serait trop long d'énumérer ici et qui, pour la plupart, appartiennent à la préparation des drogues pour pharmacie, teinture, etc.

---

## CHAPITRE IV. — ACIDE HYPOCHLOREUX. HYPOCHLORITES OU CHLORURES DÉCOLORANTS. CHLORATE DE POTASSE.

---

### I.—FORMATION ET PROPRIÉTÉS DES HYPOCLORITES ET DU CHLORATE.

#### ACTION DU CHLORE SUR LES ALCALIS ET LES TERRES.

Lorsqu'on soumet une substance alcaline ou terreuse à l'action d'un courant de gaz chlore, il se forme des produits dont la nature est différente, suivant l'état d'hydratation ou de dilution de la substance, mais qui tous dérivent d'une oxydation plus ou moins avancée du chlore. Si, par exemple, on fait passer un courant de chlore sur de la chaux hydratée, celle-ci absorbe rapidement le gaz et se transforme, sans changer d'aspect en une substance nouvelle que, par l'analyse, on reconnait être une combinaison d'hypochlorite de chaux CaO, ClO et de chlorure de calcium CaCl. La formation de cette substance, qui n'est autre que le produit désigné dans le commerce sous le nom impropre de

*chlorure de chaux*, est facile à interpréter, et l'équation suivante en rend aisément compte.

$$\underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{2\,CaO}_{\text{Chaux.}} = \underbrace{CaCl.}_{\text{Chlorure de calcium.}} + \underbrace{CaO,ClO}_{\text{Hypochlorite de chaux.}}$$

Le chlore décompose un équivalent de chaux, s'empare de son oxygène pour former l'acide hypochloreux ClO, qui se fixe sur l'autre équivalent de chaux, tandis que le calcium mis en liberté se combine avec le deuxième équivalent de chlore. En dirigeant le gaz dans un lait de chaux concentré, on obtiendrait d'ailleurs un résultat identique.

De même, si l'on prend une solution aqueuse de potasse ou de soude, et si on la traite par le chlore gazeux, celui-ci s'oxyde pour donner naissance à des sels nouveaux; mais ici, deux cas pourront se présenter, suivant la plus ou moins grande concentration de la liqueur; si celle-ci est faible et si la réaction a lieu à froid, le résultat sera identique à celui que nous venons de citer:

$$\underbrace{2\,KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{KO,\,ClO.}_{\text{Hypochlorite de potasse.}}$$

Mais si, au contraire, la dissolution est concentrée; si surtout la température s'élève pendant la réaction, l'oxydation sera plus complète, et fournira non pas de l'hypochlorite, mais du chlorate de potasse:

$$\underbrace{6\,KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{5\,KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{KO,\,ClO^5.}_{\text{Chlorate de potasse.}}$$

La formation d'un chlorate n'est pas d'ailleurs propre à la potasse et à la soude; elle aurait lieu également avec la chaux, en même temps qu'il se produirait un dégagement d'oxygène si la température venait s'élever pendant l'action du chlore.

Le chlore, dans son action sur les alcalis et les terres, engendre donc trois classes de composés différents : 1° les chlorures *proprement dits* qui, pour l'industrie qui nous occupe, ne présentent aucun intérêt; 2° les hypochlorites, qui forment la partie essentielle des produits décolorants et désinfectants que le commerce désigne improprement sous le nom de *chlorures d'oxydes*, et qui, par suite, doivent fixer toute notre attention; 3° enfin, les chlorates dont un seul, le chlorate de potasse, reçoit des applications industrielles et devra par suite nous arrêter.

PROPRIÉTÉS ET USAGE DES HYPOCHLORITES.

Les composés que l'industrie emploie sous les différents noms de de *chlorures décolorants, poudre des blanchisseurs, eau de Javel, liqueur de Labarraque*, etc., sont des produits complexes formés, suivant les uns par la combinaison, suivant les autres par le simple mélange d'un hypochlorite alcalin ou terreux, et d'un chlorure du même métal alcalin ou terreux. Ces composés rendent à l'industrie, à l'hygiène et même à la médecine, les plus grands services; ils agissent, en effet, comme agirait le chlore libre pour décolorer et blanchir les substances colorées, pour désinfecter et détruire les miasmes odorants et putrides. Ce mode d'action s'explique d'ailleurs de la manière la plus naturelle, lorsqu'on songe avec quelle facilité les acides, même les plus faibles, décomposent les hypochlorites pour mettre en liberté l'acide hypochloreux, qui devient alors une source de chlore.

Mais les uns et les autres possèdent des valeurs industrielles diverses; parmi eux, le chlorure de chaux solide ou liquide occupe le premier rang; c'est l'agent essentiel du blanchiment. (Voy. *Blanchiment et Blanchissage*, B.). La liqueur de Labarraque ou chlorure de soude est d'un emploi beaucoup moins général, et enfin, le chlorure de potasse, autrefois fabriqué sur une grande échelle et désigné sous le nom de Javel, ne se trouve plus que rarement dans le commerce. Le produit qu'on y rencontre encore sous ce nom n'est, la plupart du temps, que du chlorure de soude qui possède d'ailleurs les mêmes propriétés que celui de potasse.

PROPRIÉTÉS ET USAGE DU CHLORATE DE POTASSE.

Ce sel, dont les chimistes font un si fréquent emploi pour la préparation de l'oxygène, est remarquable par l'énergie avec laquelle il oxyde les matières combustibles, lorsqu'une cause chimique ou mécanique produit sa décomposition, énergie qui, le plus souvent, se manifeste par un dégagement de chaleur et de lumière. Aussi l'industrie en tire-t-elle un parti précieux pour la production du feu; la fabrication des allumettes dites chimiques (voy. *Phosphore, Allumettes*, P.), celle de certaines amorces fulminantes (voy. *Pyrotechnie*, P.), en sont les applications les plus importantes; l'impression sur tissus l'utilise également pour produire, au moyen de la vapeur surchauffée, l'avivage de certaines couleurs oxydables.

Tels sont les produits que l'industrie retire de l'action du chlore sur les alcalis et les terres. Comme nous venons de le montrer, ils

possèdent des importances très-diverses ; nous examinerons successivement la fabrication des uns et des autres.

## II.—FABRICATION DU CHLORURE DE CHAUX SOLIDE.

La fabrication de ce produit est, en principe, des plus simples; elle consiste à diriger un courant de chlore lavé à l'eau sur de la chaux éteinte et réduite en poudre par sa simple hydratation ; mais les conditions de l'opération, le choix des matières premières, la forme des appareils méritent toute l'attention des chimistes, aussi passerons-nous successivement en revue ces différents sujets.

### CHOIX ET PRÉPARATION DE LA CHAUX.

Le choix de la chaux employée à la fabrication du chlorure est loin d'être indifférent; en effet, toutes les impuretés que celle-ci renferme restent dans le chlorure formé, en altèrent la valeur, et quelquefois même peuvent, comme l'oxyde de manganèse, en occasionner la décomposition spontanée, et le rendre impropre aux usages auxquels on le destine. Aussi les calcaires destinés à fournir la chaux doivent-ils être choisis avec soin ; ceux qui renferment en quantité notable du fer, de l'alumine, doivent être rejetés, et ceux-là seulement doivent entrer dans la fabrication que la nature présente dans un grand état de pureté. Ainsi choisi, le calcaire est cuit à la manière ordinaire et transformé en chaux. (Voy. M, *Matériaux de construction, Chaux.*) On préfère en général faire cette cuisson à la houille; la chaux ainsi obtenue est plus pure et d'un emploi plus avantageux. Lorsqu'elle est convenablement cuite, on la soumet le plus promptement possible aux opérations subséquentes ; ce serait une faute, en effet, de l'abandonner longtemps au contact de l'air, car elle absorberait rapidement de l'acide carbonique pour former du carbonate de chaux sur lequel, dans les conditions de la fabrication, le chlore serait sans effet. Aussi, après avoir été retirée des fours où elle a subi la cuisson, la chaux vive est-elle pulvérisée.

On procède ensuite à l'hydratation; cette partie du travail, quoique bien simple en apparence, demande cependant une grande attention. En effet, la quantité d'eau employée exerce sur la richesse du chlorure produit une influence dont on se rend aisément compte ; si la chaux n'est pas suffisamment hydratée, elle se transforme pour une grande partie en chlorure de calcium et chlorate de chaux sans former d'hypochlorite ; si elle l'est trop,

au contraire, le titre du chlorure de chaux se trouve naturellement abaissé. Pour obtenir de bons résultats, l'eau doit être ajoutée en quantité telle que la chaux se réduise par l'hydratation en une poudre ténue et légère. 100 kilogrammes de chaux vive exigent pour cela 60 litres d'eau environ. On exécute le mouillage de la chaux en étendant celle-ci dans un vaste espace, sur une profondeur de 40 centimètres environ; puis on l'humecte en y versant graduellement, au moyen d'un arrosoir, la quantité d'eau convenable. En même temps, on remue la masse avec un râble en bois, de manière à multiplier la surface que la chaux présente à l'action de l'eau. Ainsi préparée, la chaux est introduite dans les appareils où elle doit être transformée en chlorure; ceux-ci sont formés de deux parties : l'une dont le rôle est de produire le gaz chlore; l'autre qui a pour but de mettre en contact le chlore et la chaux, et d'en activer la combinaison.

### PRODUCTION DU CHLORE.

La forme des appareils où le chlore se produit, la méthode même de production de ce gaz ont été souvent modifiées, et diffèrent suivant les habitudes des usines; il en est de même, d'ailleurs, des appareils où le gaz est absorbé par la chaux. Sans aborder quant à présent l'exposé de ces modifications, sur lesquelles nous reviendrons bientôt, nous décrirons la marche générale de la fabrication, en nous rapportant à la disposition représentée par la figure 222, et qui, parmi celles qu'emploie l'industrie, est l'une des plus usuelles.

Deux réactions chimiques sont habituellement utilisées pour la production du chlore : l'une est celle qu'exerce le peroxyde de manganèse sur l'acide chlorhydrique et qui se traduit par la formation de chlore, de chlorure de manganèse et d'eau :

$$2\,ClH + MnO^2 = MnCl + 2\,HO + Cl.$$

L'autre, plus compliquée, est produite par le mélange du sel marin, de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse ; elle engendre du sulfate de soude, du sulfate de manganèse, du chlore et de l'eau :

$$MnO^2 + 2\,SO^3, HO = MnO, SO^3 + NaO, SO^3 + 2\,HO + Cl.$$

Deux méthodes de préparation résultent de ces réactions; la première et la plus usitée, surtout en France, consiste à chauffer dans des appareils en grès du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique; la deuxième, dont quelques grandes usines et sur-

tout les fabriques anglaises font usage, consiste à chauffer par la vapeur dans des vases de plomb un mélange de chlorure de sodium, d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Nous aurons bientôt occasion de parler de cette dernière, lorsque, parmi les modifications à l'appareil producteur, nous placerons les vases que nous venons de citer; quant à présent, la première nous arrêtera seule.

Sur un fourneau en briques sont placées en une rangée parallèle quatre marmites en fonte C, C'... chauffées directement par la flamme du foyer F. Dans chacune de ces marmites en fonte est placée, comme dans un bain-marie, une bonbonne en grès munie de deux tubulures. Dans le cas le plus simple (celui que nous décrivons), ces bonbonnes ne présentent intérieurement aucune disposition particulière. Entre leurs parois et celles de la marmite, on verse une solution saline dont le point d'ébullition puisse s'élever à 105°. On obtient économiquement celle-ci, en prenant des résidus de fabrication antérieure de chlore; ces résidus formés de chlorure de manganèse sont saturés par la chaux qui les transforme en une solution concentrée de chlorure de calcium. On emploie pour cette saturation les parties colorées, pierreuses ou mal broyées de la chaux préparée pour l'absorption du chlore.

L'une des tubulures de chaque bonbonne est munie d'un bouchon en grès, que l'on peut assujettir hermétiquement au moyen d'un lut argileux; dans l'autre pénètre un tube droit en grès, dans lequel on ajuste un tuyau courbe en plomb ou en verre qui se rend dans les appareils de lavage, formés d'abord d'une bon-

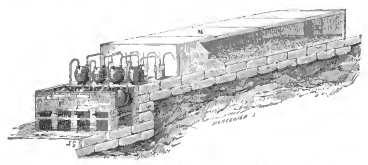


Fig. 222.—Appareil pour la fabrication du chlorure de chaux solide.

bonne D, D'... semblable à la première, et dans laquelle on a versé une certaine quantité d'eau, puis d'un grand flacon à trois tubulures où s'achève le lavage du gaz et qui permet de juger

en même temps de la rapidité plus ou moins grande de son dégagement. Au sortir de ce dernier flacon laveur, le gaz pénètre dans l'appareil condensateur M.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, que toutes les communications sont établies, on introduit dans chacune des bonbonnes, dont la capacité est de 100 litres environ, de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que celui-ci occupe un peu plus de la moitié et un peu moins des deux tiers de son volume; puis on y projette une quantité déterminée de peroxyde de manganèse titré et réduit en petits fragments. La charge doit être calculée d'après le titre de telle façon que, pour 100 kilogr. d'acide chlorhydrique ordinaire, elle renferme 50 kilogr. environ de peroxyde de manganèse chimiquement pur. Dans ce calcul, d'ailleurs, le fabricant doit tenir compte de la proportion d'acide nécessaire pour saturer le carbonate de chaux que l'oxyde peut renfermer. (Voy. Introduction, *Essais de manganèse.*) Il doit, en outre, se préoccuper de l'effervescence plus ou moins vive que cette action secondaire peut occasionner dans la bonbonne, et diminuer les proportions de substance en charge d'après l'énergie avec laquelle elle peut se produire.

Aussitôt que le peroxyde de manganèse est ajouté, le dégagement de chlore commence; on place alors le bouchon en grès, on le mastique fortement avec un lut argileux, et l'on élève la température du bain-marie, c'est-à-dire de la solution de chlorure de calcium renfermée dans la marmite en fonte. Au sortir de la première bonbonne, le gaz, s'élevant par un tube en plomb, vient dans une bonbonne semblable D, où il rencontre de l'eau à laquelle il abandonne l'acide chlorhydrique qu'il a pu entraîner. De là il passe également par un tube en plomb dans un flacon tubulé en verre d'assez grande dimension où il achève de se laver, et pénètre enfin dans l'appareil condensateur, après s'être refroidi en même temps que lavé par son passage dans la bonbonne B et le flacon F. Il est presque inutile d'ajouter que la jonction des tubes en plomb ou en verre aux appareils laveurs doit être faite au moyen de lut, et qu'il en faut exclure soigneusement les bouchons de liége qui seraient rapidement attaqués.

### APPAREIL CONDENSATEUR.

Celui-ci est toujours formé d'une sorte de caisse ou chambre à parois inattaquables par le chlore; la dimension de ces chambres, la matière dont elles sont formées varient d'ailleurs fréquemment; dans la disposition que nous décrivons en ce moment,

l'appareil condensateur est formé de dalles en pierre dure et inattaquable (grès des Vosges, pierre de Rive-de-Gier, lave d'Auvergne, etc.), cimentées au moyen d'un mastic bitumineux sur lequel le chlore n'exerce pas d'action. Ces dalles ont une épaisseur de 10 centimètres, et forment par leur assemblage une caisse rectangulaire mesurant environ 6 mètres de longueur sur 1 mètre 50 cent. de largeur et 1 mètre de hauteur. A l'extrémité de cette caisse, une dalle en pierre de même nature, ou une feuille de verre de rebut K, est appliquée et maintenue par des traverses en bois; elle sert à l'introduction et au défournement de la chaux.

C'est dans cette caisse que doit avoir lieu l'absorption du chlore par la chaux; à cet effet, on ouvre la porte K placée à l'extrémité, puis on charge dans l'intérieur de la caisse de la chaux éteinte en poudre; cette charge peut se faire de diverses façons; tantôt elle a eu lieu au moyen de petits chariots que l'on pousse jusqu'au bout de la caisse, tantôt au moyen d'ouvertures pratiquées au plafond, tantôt enfin et plus simplement à la pelle par la porte K. La chaux est ensuite repoussée au moyen d'un râble en bois ou en fer goudronné, muni d'un long manche, et répartie également sur le sol de la caisse où elle doit présenter une hauteur uniforme de 5 à 10 centimètres. La porte K est ensuite fermée, assujettie au moyen de traverses en bois, et enfin mastiquée contre les parois de la caisse avec un lut argileux. C'est seulement lorsque cette opération est faite que l'ouvrier s'occupe de dégager le chlore de l'appareil producteur.

La marche de l'opération doit être lente; les bains-marie qui entourent la bonbonne ne doivent être échauffés que peu à peu, afin de bien graduer la marche du courant de chlore. En effet, le gaz entrant dans l'appareil descend par sa densité à la partie inférieure, et, arrivant au contact de la chaux, est immédiatement absorbé; la combinaison qui en résulte élevant la température de la masse, il est toujours à craindre que sous cette influence le chlorate de chaux ne se substitue à l'hypochlorite. Aussi le dégagement doit-il être prolongé pendant vingt-quatre à trente-six heures suivant l'épaisseur de la couche de chaux, et conduit avec une modération telle que la température intérieure des chambres ne s'élève jamais au-dessus de 35 à 40° C.; les quantités d'acide et de peroxyde de manganèse ayant, d'ailleurs, été calculées de telle façon qu'après la saturation complète de la chaux la caisse renferme encore une petite quantité de gaz chlore en excès.

Lorsque ce résultat est atteint, on démonte la porte K, et on laisse

d'abord écouler dans l'atmosphère cet excès de chlore qui, grâce à sa forte densité, s'en échappe aisément ; puis, au moyen d'un long râble, on retire le chlorure de chaux formé, et on l'embarille immédiatement pour éviter que l'acide carbonique et l'humidité atmosphériques ne viennent en altérer la richesse.

MODIFICATIONS AUX APPAREILS ET A LA PRODUCTION DU CHLORE.

1° *Appareils producteurs*. Les bonbonnes que nous avons décrites offrent souvent une disposition particulière qui, il est vrai, augmente notablement leur prix, mais qui, par compensation, simplifie le travail et rend plus certaine et plus régulière l'attaque de tout le peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique. Ces bonbonnes portent alors trois tubulures dont l'une, celle du milieu est assez large pour laisser passer une sorte de poche cylindrique en grès percée de trous A. Au-dessus de cette poche, on place un couvercle également en grès qui peut fermer hermétiquement la bonbonne et que l'on cimente d'ailleurs avec du lut. La poche étant placée, on introduit par la petite tubulure de gauche l'acide chlorhydrique ; à la tubulure de droite, on adapte un tuyau en plomb communiquant avec l'appareil laveur; on place dans la poche A le peroxyde de manganèse, puis on recouvre avec le couvercle et l'on chauffe comme d'habitude. De cette façon, le peroxyde de manganèse, dont une partie seulement se trouve au contact de l'acide, s'attaque peu à peu ; à mesure qu'une portion se dissout, une autre descend et vient à son tour se présenter au contact de l'acide qui pénètre la poche A.



Fig. 223.— Bonbonne à panier pour la production du chlore.

Quelquefois on donne à ces bonbonnes une disposition analogue, mais moins élégante et peut-être mieux appropriée au travail industriel. La bonbonne B ne porte alors que deux ouvertures : l'une est assez large pour laisser passer la poche cylindrique C qui descend presque jusqu'au fond; au-dessus de cette poche, on place non plus un couvercle nécessitant un ajustement, mais des plaques de bois P recouvertes de feuilles de plomb. Dans l'autre tubulure s'enchâsse un tube droit en grès T, qui se relie au moyen d'un tuyau en plomb avec l'appareil laveur.

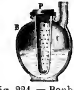


Fig. 224. — Bonbonne à panier pour la production du chlore.

Dans quelques usines, la disposition adoptée pour la production du chlore est d'une nature différente; aux poteries de grès, on substitue des vases en pierre inattaquable par les acides et par le chlore. Les grès des Vosges, de Rive-de-Gier, de Volvic, etc., dont nous avons déjà eu occasion de parler, sont très-propres à ce genre d'établissement. L'appareil est alors disposé comme l'indique la figure 225. Sur un foyer en briques sont disposés côte à côte trois ou un plus grand nombre de vases *c*, *c'*... creusés sous forme rectangulaire dans quelques-unes des pierres dont nous venons de parler. Chacun de ces vases présente une capacité intérieure de 1 mètre cube environ. A la partie antérieure, ils portent une ouverture P, P', P'' circulaire ou elliptique, que l'on peut fermer au moyen d'une plaque de fonte maintenue par une vis analogue à celles des générateurs à vapeur. C'est par ces ouvertures P, P', P'', que l'on charge le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, dont la réaction s'effectue comme dans les appareils ordinaires. Les vases *c*, *c'*, *c''* sont chauffés directement par-dessous, à feu nu; des tuyaux de plomb *t*, *t'*, *t''*, enchâssés dans le grès, conduisent le gaz chlore dans les chambres, après qu'il a été convenablement lavé.

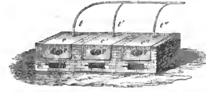


Fig. 225. — Production du chlore dans des vases en grès.

M. Lée a proposé au système précédent une modification qui ne parait pas sans valeur; frappé des dangers de rupture que présente la chauffe à feu nu des vases en pierre servant de générateur, il a imaginé de partager ceux-ci en deux parties; l'inférieure est creuse et de pierre inattaquable; mais, au-dessus de celle-ci, l'appareil se termine par une petite voûte surbaissée en briques; au lieu de chauffer par-dessous, on dirige alors la flamme au-dessus des voûtes en briques, et comme la chaleur nécessaire à la réaction n'est pas très-considérable, celle qui rayonne de la voûte suffit bientôt à échauffer le mélange pour en dégager le chlore. Ajoutons enfin que dans quelques usines du Midi on emploie l'ap-



Fig. 226. — Production du chlore dans des auges en grès chauffées par la partie supérieure.

pareil de la fig. 225, mais en prenant la précaution de le chauffer au moyen de la vapeur.

A côté des modifications que nous venons de citer vient se placer l'appareil dont l'industrie anglaise fait presque exclusivement usage, et qu'on rencontre aussi dans quelques usines françaises. Dans cet appareil, ce n'est plus l'acide chlorhydrique qui réagit sur le peroxyde de manganèse ; c'est un mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium qui sert à l'attaque de ce dernier ; aussi, le prévoit-on d'avance, cet appareil doit être intérieurement formé de plomb ; il se compose, ainsi que le montre la fig. 227, de deux parties s'ajustant l'une sur l'autre : l'une inférieure est à double fond, l'extérieur est de fonte, l'intérieur est de plomb ; la vapeur amenée par le tube R peut circuler dans ce double fond, de manière à échauffer le fond intérieur ; au-dessus de cette partie s'ajuste un dôme de plomb, qui porte à sa partie supérieure quatre orifices qu'il est facile de clore au moyen de fermetures hydrauliques. M sert à l'introduction du peroxyde

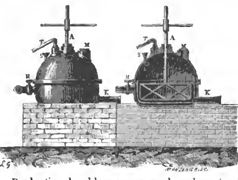


Fig. 227. — Production du chlore au moyen du sel marin, de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse.

de manganèse et du chlorure de sodium ; S, au moyen d'un entonnoir en plomb formant tube de sûreté, permet l'entrée de l'acide sulfurique ; T est le point d'ajustement d'un tuyau en plomb servant au dégagement du gaz chlore, et enfin A laisse passer l'axe d'un agitateur en fonte enrobée de plomb que l'on tourne de temps en temps de manière à remuer la masse et à multiplier les contacts des substances. Dans chacun de ces appareils on introduit, pour 100 parties de peroxyde de manganèse, 150 de sel, et 185 d'acide sulfurique d'une densité = 1,6. Aussitôt le mélange fait, la réaction commence ; on chauffe le double fond au moyen

de la vapeur, on agite de temps en temps, et enfin, lorsque la réaction est complète, on laisse écouler les résidus par le tuyau de vidange K. Il y a dix ans environ, M. Tennant, à Glascow, employait trente-quatre appareils de ce genre dont chacun consommait journellement 500 kilogr. de peroxyde de manganèse.

2° *Nouvelle méthode de production du chlore.* — Depuis quelques années, dans l'usine que nous venons de citer, M. T. Dunlop a substitué au mode ordinaire de production du chlore une méthode toute nouvelle. Cette méthode, qui supprime l'emploi du peroxyde de manganèse, est basée sur la décomposition que subit l'acide chlorhydrique au contact de l'acide azotique. Si l'on mélange, dans un appareil convenable, du chlorure de sodium, de l'azotate de soude et de l'acide sulfurique, et si l'on soumet le tout à l'action de la chaleur, les deux sels sont décomposés et dégagent l'un de l'acide chlorhydrique, l'autre de l'acide azotique; mais ces deux derniers, se rencontrant à l'état gazeux, réagissent l'un sur l'autre d'après la formule :

$$\underbrace{2\,ClH}_{\text{Acide chlorhydrique.}} + \underbrace{AzO^5, HO}_{\text{Acide azotique.}} = \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{AzO^3}_{\text{Acide nitreux.}} + \underbrace{2\,HO.}_{\text{Eau.}}$$

de telle sorte que, si l'on a eu soin de mettre le chlorure en grand excès par rapport à l'azotate, le résultat final se traduit par la formation de chlore, d'acide nitreux et d'acide chlorhydrique provenant de l'excès de sel.

L'opération est conduite dans de grands cylindres en fonte intérieurement voûtés en briques, et ne mesurant pas moins de 1 mètre 80 cent. de diamètre sur 2 mètres 20 cent. de longueur. Dans chacun d'eux, on place 600 kilogr. d'azotate de soude et 1200 kilogr. de sel marin, quantités calculées de telle façon que pour 1 équivalent d'azotate, il y ait en présence 3 équivalents de chlorure; puis on y ajoute une quantité d'acide sulfurique à 62°, telle qu'après la décomposition des deux sels, il reste du bisulfate de soude comme résidu solide. Ces cylindres sont chauffés à feu nu ; la température n'a pas besoin d'être poussée au delà de 200° à 250° C.; dans de semblables circonstances trente-six heures suffisent pour achever la réaction.

Au sortir de cet appareil, les gaz qui, ainsi que nous l'avons dit, consistent en acide nitreux, en acide chlorhydrique et en chlore, sont dirigés dans de grands vases en plomb remplis d'acide sulfurique sur une hauteur de 60 centimètres environ. Cinq ou même un plus grand nombre de ces vases sont établis en batterie

et communiquent de l'un à l'autre de telle façon que les gaz les traversent tous successivement. La pression considérable qu'exercent ces colonnes d'acide sulfurique, et dont l'emploi paraît étrange à première vue, est cependant nécessaire pour modérer la vive ébullition qui se manifeste dans l'intérieur des cylindres. En traversant ces vases à acide sulfurique, les gaz abandonnent l'acide nitreux qu'ils renferment, et fournissent ainsi de l'acide sulfurique nitreux dont on fait ensuite usage pour décomposer l'azotate de soude dans les foyers à soufre de l'usine, de telle sorte que tout l'azote du sel employé à la fabrication du chlore, et qui, au premier abord semblait devoir être perdu, se trouve utilisé de la manière la plus avantageuse. Après cette absorption, les gaz, qui ne sont plus formés que d'acide chlorhydrique et de chlore, passent dans une colonne à coke ordinaire où ils pénètrent par la partie inférieure, et qu'un filet d'eau parcourt de haut en bas. Là, l'acide chlorhydrique se trouve absorbé à son tour, et enfin le chlore seul s'échappe de la colonne pour se rendre aux appareils condensateurs ordinaires.

3° *Appareils condensateurs.* — Les appareils destinés à l'absorption du gaz chlore par la chaux hydratée ne varient guère que par les détails de leur construction; mais le principe en est toujours le même. Ce sont toujours des espaces plus ou moins vastes sur lesquels la chaux est étendue en lits plus ou moins épais, et qui, suivant leur dimension portent le nom de caisses ou de chambres. Les matériaux de construction de ces appareils varient suivant les localités; en général, les pierres ou grès inattaquables dont nous avons parlé en font les frais; quelquefois à celles-ci on substitue des pierres schisteuses, et même, en quelques localités, de véritables ardoises. Une modification plus importante est celle qui consiste à étendre la chaux dans des chambres voûtées d'une faible hauteur, et dont les parois sont formées de briques cimentées avec du bitume ou même dans des chambres en maçonnerie ordinaire dont la surface est préalablement imprégnée d'un mastic de cire et de bitume ; ajoutons enfin, qu'en Angleterre, l'industrie fait fréquemment usage pour la fabrication du chlorure de chaux de chambres ou mieux de caisses en bois intérieurement doublées de plomb.

A côté de ces modifications apportées aux matériaux dont sont construites les chambres à chlorure, il en est une relative à la disposition même de ces chambres. Cette modification, propre en général aux grandes usines, a pour but de superposer dans une

même chambre plusieurs couches de chaux, tout en accolant les unes aux autres 3 ou 4 de ces chambres, afin de faciliter le service. La disposition suivante, qui comprend trois chambres accolées, donnera une idée exacte de l'appareil condensateur tel qu'on le construit dans ce cas.

La chambre est alors construite en dalles de pierre inattaquable, assemblées et cimentées soigneusement avec un mastic bitumineux ; une charpente en bois soutient d'ailleurs l'assemblage de ces dalles ; ainsi construite, la chambre peut avoir des dimensions diverses, par exemple 7 mètres de longueur sur 1 mètre de largeur et 3 mètres de hauteur. Dans l'intérieur sont disposées trois tablettes horizontales, formées de dalles semblables à la chambre, ou de feuilles de verre de rebut, de telle sorte que la chambre comporte quatre surfaces différentes sur lesquelles la chaux peut être étalée. Ces tablettes sont d'ailleurs disposées de telle sorte qu'un espace libre existe entre l'une de leurs extrémités et la paroi de la chambre. Ainsi, la tablette T adhère par l'une de ses

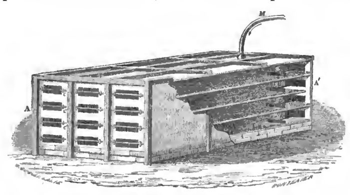



Fig. 228. — Chambre à plusieurs étages, accolées au nombre de trois pour la fabrication du chlorure de chaux solide.

extrémités à l'arrière A' de la chambre ; mais entre l'extrémité opposée et l'avant A, il reste un espace libre ; par contre, la tablette T' adhère à A ; mais, ainsi que l'indique la figure, un espace libre existe entre l'arrière A' et son extrémité opposée ; la tablette T'' est disposée de la même façon que la tablette T. On comprend aisément le but de cette disposition ; elle permet, en effet, au chlore arrivant par le tube M de circuler en serpentant, comme l'indiquent les flèches, et de n'arriver au contact de la dernière couche T''' qu'après avoir séjourné sur les trois autres T, T', T''.

A l'avant comme à l'arrière de chacune des chambres sont disposées des ouvertures correspondant au niveau de chacune des tablettes; ces ouvertures peuvent être fermées par des portes en bois doublées de plomb et maintenues par des traverses en bois. Chacune de ces portes est munie d'un trou par lequel passe le manche d'un râteau en fer goudronné, restant à demeure sur la tablette, comme on le voit en R, R', R''. Aux manches de ces râteaux, on peut ajuster à baïonnette un long manche en bois qui permet de conduire le râteau jusqu'au milieu de la chambre; grâce à cette disposition, un seul manche en bois peut servir pour tout le service.

Le travail est conduit dans les appareils de ce genre absolument comme dans les petites caisses que nous avons décrites; la chaux est répartie également sur les quatre tablettes de chacune des chambres et sur une hauteur de 6 à 7 centimètres; on ferme ensuite les portes, on assujettit les traverses, puis on fait passer le chlore très-lentement; celui-ci arrive par le tuyau en plomb M, qui, sur le plafond, se subdivise en trois conduits pénétrant chacun dans l'une des chambres. Toutes les trois ou quatre heures, un ouvrier emmanche successivement chacun des râteaux et remue la chaux placée sur la tablette correspondante, de manière à en renouveler la surface. L'opération dure quatre jours; le cinquième, on ouvre les portes afin de laisser échapper l'excès de chlore, puis, au bout de quelque temps, lorsque le travail peut se faire sans que les ouvriers soient incommodés par son odeur, on abat le chlorure et on l'embarille immédiatement, ainsi que nous l'avons déjà dit.

### III. — FABRICATION DU CHLORURE DE CHAUX DISSOUS.

Lorsque l'on compare, au moyen de l'analyse chimique, la composition du chlorure de chaux solide obtenu comme nous venons de le dire à celle du chlorure produit par la même réaction, au contact de l'eau, on reconnaît que celui-ci est une fois plus riche que le premier, c'est-à-dire que, pour une même quantité de chaux, l'absorption du chlore est, au contact de l'eau, double de ce qu'elle est lorsque l'opération est exécutée à sec. D'après cela, on conçoit l'avantage que présentent la fabrication et l'emploi du chlorure de chaux; aussi celui-ci serait-il dans la plupart des cas substitué au premier, s'il n'était d'une conservation beaucoup plus difficile. D'après ce que nous venons de dire, en effet, le chlorure solide renferme, comparativement au chlorure liquide, un

excès de chaux; cet excès s'oppose, il est vrai, à l'élévation du titre qui ne peut guère dépasser 110° chlorométriques; mais par contre, il communique au produit une grande stabilité qui en permet le transport même à de grandes distances. Il n'en est pas de même du chlorure liquide ; son titre peut être bien plus élevé, il peut atteindre 200° et même davantage; mais l'absence de chaux en excès le rend assez facilement altérable pour que son transport ne puisse s'effectuer à de grandes distances, sans qu'il se produise un notable abaissement du titre.

Il résulte de là que la fabrication du chlorure dissous est avantageuse lorsque ce produit doit être consommé sur place, mais ne l'est plus lorsque la distance entre le lieu de production et celui de consommation est telle que le transport puisse abaisser le titre chlorométrique du produit.

Du reste, la fabrication du chlorure dissous, identique à celle du chlorure solide, quant à l'appareil producteur employé, ne diffère de celle-ci que par la disposition de l'appareil condensateur. Celui-ci peut, d'ailleurs, se présenter sous deux formes différentes : tantôt il consiste en une auge assez grande, en grès inattaquable, recouverte d'un dôme en bois; tantôt en bonbonnes de 100 à 150 litres de capacité.

Occupons-nous d'abord du premier de ces systèmes : sur un massif de maçonnerie, on scelle un bloc rectangulaire allongé en grès inattaquable, dans lequel on a creusé une cavité demi-cylindrique destinée à recevoir un lait de chaux préparé avec le plus grand soin. Au-dessus de cette auge en grès, on place un dôme demi-cylindrique en bois, dont les ais sont assemblés et enduits d'un mastic bitumineux inattaquable par le chlore. En M est établi un axe horizontal muni de palettes disposées en hélice, auquel le mouvement peut être transmis par une courroie *c*; à la moitié environ de la hauteur du dôme demi-cylindrique pénètrent des tubes *t*, *t'*, *t''* en plomb qui se recourbent dans l'intérieur de l'appareil et viennent plonger d'un centimètre environ dans le lait de chaux qui, au moyen d'un entonnoir latéral a été introduit dans

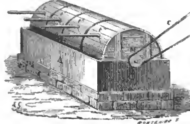


Fig. 229.—Auge couverte pour la fabrication du chlorure de chaux liquide.

l'auge A. Ces tubes en plomb sont destinés à amener le chlore gazeux, après qu'il a été lavé au sortir de l'appareil producteur. La conduite du travail dans ce système est des plus simples. Le lait de chaux une fois introduit dans l'appareil, on fait arriver le chlore, tandis que, grâce à la courroie *c*, l'hélice intérieure maintient le liquide dans une agitation constante; celle-ci offre le double avantage de multiplier la surface et d'empêcher l'échauffement de la liqueur.

Dans le second système dont l'industrie fait usage, on dispose sur une même rangée parallèle une série de grosses bonbonnes d'une forme spéciale. Celles-ci portent trois tubulures dont l'une E est d'un large diamètre; par cette tubulure, on introduit dans la bonbonne C de la chaux éteinte et de l'eau; le niveau de celle-ci s'élève, d'ailleurs, de telle façon que le liquide ferme de lui-même la tubulure E et que, par suite, le chlore qui, arrivant par le tube B se trouverait en excès après avoir barboté dans le liquide, ne puisse s'échapper que par la tubulure D. Lorsque les matières ont été introduites dans toutes les bonbonnes de la batterie, on fait arriver d'un appareil ordinaire un courant très-lent de gaz chlore, qui peu à peu sature la chaux; l'opération dure douze heures environ; d'heure en heure un ouvrier remue avec une palette emmanchée T la chaux qui, par sa densité, est tombée au fond du liquide. Après la saturation complète du liquide, on syphonne celui-ci, on le filtre, on lessive la chaux en excès qui n'a pas été dissoute, puis on se sert de ces eaux de lessivage pour faire une nouvelle opération.

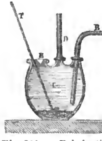


Fig. 230. — Fabrication du chlorure de chaux liquide dans les bonbonnes.

## IV.—FABRICATION DE L'EAU DE JAVEL ET DE LA LIQUEUR DE LABARRAQUE.

On désignait autrefois sous le nom d'eau de Javel un liquide accidentellement coloré en rose plus ou moins vif et consistant en une solution d'un équivalent de chlorure de potassium et d'un équivalent d'hypochlorite de potasse souillé d'une petite quantité de sel de manganèse. Ce produit, le plus ancien des chlorures décolorants fabriqués par l'industrie, a été longtemps employé d'une manière presque exclusive, notamment pour le blanchissage;

mais les recherches de Labarraque ayant montré que le chlorure de soude possédait exactement les mêmes propriétés décolorantes et désinfectantes, le prix élevé de la potasse a conduit à abandonner dans la plupart des cas l'eau de Javel pour lui substituer le chlorure de soude ou liqueur de Labarraque. Aussi, la fabrication de l'eau de Javel véritable est-elle aujourd'hui fort restreinte, et les commerçants de détail vendent-ils le plus souvent sous ce nom des produits qui ne sont autres que des chlorures de soude. Du reste, la fabrication de l'un et de l'autre de ces composés est des plus simples, et quelques lignes suffiront pour l'exposer.

### LIQUEUR DE LABARRAQUE.

Deux méthodes peuvent, avec un succès égal, être employées à la préparation de ce corps : l'une consiste à traiter par un courant de chlore une solution de soude caustique ou même carbonatée, de manière à satisfaire à l'équatation :

$$\underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlore.}} + \underbrace{2\,NaO}_{\text{Soude.}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} + \underbrace{NaO, ClO.}_{\text{Hypochlorite de potasse.}}$$

L'autre est basée sur la double décomposition qui s'opère au contact du chlorure de chaux et du carbonate de soude. La deuxième de ces méthodes est la plus récente, mais aussi la plus employée aujourd'hui.

Pour exécuter la première, on dissout dans 100 litres d'eau 20 kilogr. environ de carbonate de soude cristallisé ; puis, après avoir placé cette solution dans une bonbonne ordinaire, on y dirige un courant de chlore produit comme nous l'avons indiqué ci-dessus, et l'on prolonge ce courant jusqu'à ce que le liquide marque 8° environ à l'aréomètre de Baumé. A ce moment, le chlorure renferme encore un léger excès d'alcali libre, condition très-favorable à sa conservation.

La deuxième méthode s'exécute en dissolvant, d'une part, dans 120 litres d'eau 10 kilogr. de chlorure de chaux marquant 100° chlorométriques ; filtrant sur des toiles et lavant à l'eau (les eaux de lavage sont d'ailleurs comprises dans les 120 litres ci-dessus) ; prenant, d'autre part, 20 kilogr. de cristaux de soude, les dissolvant à chaud dans 40 litres d'eau, et ajoutant cette dernière liqueur encore tiède à la solution de chlorure. Une double décomposition se produit aussitôt : le carbonate de chaux se précipite, on filtre, et la liqueur filtrée constitue la liqueur de Labar-

raque. Le précipité de carbonate de chaux est d'ailleurs lavé, et les eaux de lavage servent à opérer une nouvelle dissolution de chlorure de chaux.

EAU DE JAVEL.

La fabrication de ce produit comprend les deux méthodes que nous venons de décrire et ne présente aucune particularité ; seulement, les proportions d'eau et d'alcali doivent être légèrement modifiées. Si l'on opère en saturant de chlore une solution potassique, il faut dissoudre dans 100 litres d'eau 7 kilogr. de potasse perlasse et amener la solution à marquer 8° Baumé ; si l'on opère, au contraire, par double décomposition, il faut, sans changer les proportions précédentes d'eau et de chlorure de chaux, substituer aux 20 kilogr. de carbonate de soude, 12 kilogr. de potasse perlasse. Dans l'un et l'autre cas, d'ailleurs, le travail est conduit pour la fabrication de l'eau de Javel exactement de la même façon que pour la liqueur de Labarraque.

## V. — FABRICATION DU CHLORATE DE POTASSE.

Nous avons exposé, au commencement de ce chapitre, comment le chlorate de potasse prend naissance, lorsqu'on fait réagir un courant de chlore sur une solution concentrée de potasse. C'est, en effet, ainsi que le chimiste, dans son laboratoire, forme ce composé ; mais ce procédé est trop dispendieux, car il transforme la plus grande partie de la potasse en chlorure de potassium, produit de peu de valeur et dont le dépôt à l'état cristallin est d'ailleurs un embarras ; aussi est-il aujourd'hui abandonné par la grande industrie. On lui substitue une autre méthode plus avantageuse, et combinée de telle sorte que l'oxygène nécessaire à l'oxydation du chlore soit fourni non point par la potasse, mais par de la chaux ajoutée dans ce but.

Dans une sorte de cuve ou de cylindre en plomb d'une capacité de 2 mètres cubes environ, on introduit un lait formé en délayant dans une quantité d'eau suffisante une partie de chlorure de potassium et deux parties de chaux éteinte (les meilleures proportions sont 10 d'eau pour 2 de chaux éteinte et 1 de chlorure). Dans ce cylindre est disposé un agitateur à palettes en fonte enrobée de plomb ; en outre, un serpentin de vapeur circulant dans l'appareil produit l'échauffement du mélange. Lorsque tout est ainsi préparé, on porte, au moyen du serpentin de vapeur, la température à 60° environ ; puis on fait arriver par des tubes plon-

geurs en plomb un courant de gaz chlore, qui peut être assez rapide, et dont la puissance doit être calculée d'après la quantité de matières mises en travail; au contact de ce gaz, une réaction se manifeste, la température s'élève d'elle-même presqu'à 100°, et la dissolution se charge en chlorure de calcium, et en chlorate de potasse d'après la formule.

$$\underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{6\,CaO}_{\text{Chaux.}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{KO,ClO^5}_{\text{Chlorate de potasse.}} + \underbrace{6\,CaCl.}_{\text{Chlorure de calcium.}}$$

La réaction une fois terminée, on laisse reposer le liquide; lorsque la plus grande partie des matières insolubles s'est déposée, on le filtre sur des carrés de toile, puis on l'évapore dans des marmites en plomb munies d'une enveloppe en fonte. La vapeur, circulant dans ce double fond, concentre rapidement la liqueur; lorsque celle-ci est arrivée à un degré suffisant, on la laisse refroidir, et bientôt les cristaux de chlorate de potasse se déposent, tandis que le chlorure de calcium, grâce à son extrême solubilité, reste dans les eaux mères.

Les cristaux obtenus ainsi de premier jet sont placés dans un cône en bois, lavés légèrement, redissous dans une petite quantité d'eau; puis, après cette nouvelle cristallisation, portés, au moyen de paniers, dans des étuves chauffées d'une manière douce et régulière.

## VI. —REVIVIFICATION DU PEROXYDE DE MANGANÈSE.

Depuis l'époque où la fabrication du chlore a pris un grand développement, l'industrie s'est préoccupée des moyens de traiter le chlorure de maganèse liquide que cette fabrication laisse comme résidu, de manière à en retirer du peroxyde de manganèse susceptible de rentrer dans le travail. Ébelmen avait proposé dans ce but de traiter ces résidus par un lait de chaux, de manière à obtenir du protoxyde de manganèse qui, abandonné à l'air se serait transformé en composé plus oxygéné du manganèse; mais cette méthode n'avait pas réussi. Aujourd'hui, grâce aux modifications que M. Tennant-Dunlop a su y introduire, cette méthode est devenue d'une exécution pratique. Voici comment le procédé est conduit dans l'usine de Glasgow.

On ajoute au chlorure de manganèse liquide un lait de chaux bien divisé qui précipite d'abord le sesquioxyde de fer; l'addition a lieu peu à peu, et on l'arrête lorsque le précipité cesse de se produire avec la couleur rouge caractéristique de l'oxyde de fer;

on laisse alors reposer, le liquide clair est décanté dans un vase cylindrique en tôle muni d'un agitateur ; on lui ajoute un lait de craie finement divisée; puis, l'appareil étant hermétiquement clos, on y introduit la vapeur d'eau sous une pression de deux atmosphères. Au bout de quatre heures, tout le chlorure de manganèse est décomposé, l'oxyde du métal est précipité, on arrête la vapeur, on laisse reposer, on décante la solution de chlorure de calcium, et on lave soigneusement le précipité. Celui-ci est ensuite placé sur un plan incliné où il s'égoutte ; après cette première dessiccation, il est placé dans des caisses en tôle munies de galets, que l'on introduit dans de vastes galeries voûtées en briques, capables de renfermer 48 de ces petits wagons. Les galeries sont chauffées à une température de 315° environ. Sous l'influence de cette température, l'oxyde se dessèche d'abord, puis se grille aux dépens de l'air chaud de la galerie, et enfin, après un séjour de quarante-huit heures, sort de cet appareil, transformé pour les huit dixièmes en peroxyde de manganèse, et pour deux dixièmes en produits moins oxydés de ce métal.

## CHAPITRE V. — ACIDE BORIQUE ET BORAX.

### I. — DIFFÉRENTES SOURCES D'ACIDE BORIQUE.

Trois sources d'inégale importance, mais minéralogiques toutes trois, se réunissent pour fournir à l'industrie céramique l'un de ses plus précieux agents : l'acide borique. L'Asie nous envoie le borate de soude tout formé, sous le nom de *borax* ou de *tinckal;* la Toscane nous livre l'acide borique *grége* (brut), et enfin le Pérou a trouvé récemment, dans un minerai nouveau : le *boronatro-calcite* (borate double de soude et de chaux) un élément précieux destiné à augmenter la production de l'acide borique, production fort limitée d'ailleurs, car elle ne dépasse guère 1,600 tonnes par année.

Outre ces trois origines, l'acide borique se rencontre encore en solution dans quelques eaux minérales, mais en quantité si faible qu'on n'en doit pas tenir compte au point de vue pratique, et qu'il est peu probable que celles-ci puissent jamais servir à une extraction industrielle.

Le tinckal a longtemps été le seul minerai de bore connu, et jusqu'à la fin du siècle dernier, l'Asie s'est vue, grâce à lui, en possession d'un monopole. A cette époque, d'ailleurs, l'emploi des composés boraciques était fort restreint; la médecine faisait, depuis 1702, usage de l'acide borique, dans l'état où Homberg l'avait découvert en traitant le borax par l'acide sulfurique et soumettant à une sorte de sublimation par entraînement l'acide ainsi mis en liberté; elle le désignait sous le nom de sel *sédatif de Homberg*; l'orfèvrerie employait le borax raffiné pour les soudures des métaux précieux, mais là se bornait l'utilisation de ces corps si appréciés aujourd'hui. Déjà, il est vrai, on prévoyait leurs avantages et Chaptal nous dit que, dès le commencement de ce siècle, on avait employé, dans certaines verreries, leurs propriétés vitrifiantes. Mais ce n'est qu'à une époque plus rapprochée de nous que leur emploi fut introduit dans l'industrie céramique.

Vers 1776, Hœfer et Mascrani découvrirent la présence de l'acide borique dans les terrains et les eaux des Maremnes de la Toscane, et cette découverte devint la base d'une industrie puissante. Aujourd'hui, la Toscane, à son tour, possède à peu près le monopole de la production de l'acide borique; situation qui, dans un cas de guerre continentale présenterait pour notre industrie céramique de graves inconvénients. Dans ces dernières années un nouveau minerai, le borate double de soude et de chaux, ou boronatro-calcite, a été découvert au Pérou; ce minerai riche de 40 pour 100 d'acide borique en moyenne, semble prêt à prendre place à côté des produits de la Toscane. Tout permet d'espérer qu'un avenir industriel est réservé à cette nouvelle source d'acide borique, et ne fît-elle qu'augmenter la production, toujours trop faible eu égard aux demandes, ou abaisser le prix du produit, qu'un grand service aurait été rendu.

C'est généralement à l'état de borax ou borate de soude que s'emploie le corps dont nous nous occupons. Jadis le tinckal de l'Inde satisfaisait directement aux conditions exigées; mais, aujourd'hui, l'industrie doit en outre préparer elle-même le borate de soude avec l'acide borique de Toscane ou le boronatro-calcite du Pérou et le carbonate de soude. Aussi, l'étude que nous entreprenons doit-elle embrasser non-seulement les trois productions d'acide borique que nous venons d'indiquer, mais encore faut-il y comprendre la fabrication du borax artificiel et le raffinage du borax brut, naturel ou artificiel.

## II. — EXTRACTION DE L'ACIDE BORIQUE DE TOSCANE.

### THÉORIE DE SA FORMATION.

Dans la partie septentrionale des Maremnes toscanes, entre Livourne et Florence, on rencontre, au milieu d'un pays nu, calciné, d'aspect essentiellement volcanique, une industrie puissante, née au commencement de ce siècle, et qui, longtemps modeste et de petite portée, a pris, depuis quelques années un développement considérable.

C'est vers 1776 que Hœfer et Mascrani, examinant dans une excursion géologique les terrains de la vallée qui entoure les monts de Castel-Nuovo, près Pomerance, y reconnurent une multitude de fumarolles analogues à celles des volcans et dégageant en grande quantité un mélange de gaz et de vapeur d'eau. A côté de ces fumarolles, sur le revers des collines, ils trouvèrent de petits lacs constamment rémués et échauffés par de semblables dégagements et dans les eaux desquels ils signalèrent la présence de l'acide borique. Chacun de ces petits lacs ou *lagoni* communiquait avec un ou plusieurs conduits souterrains tracés par la nature, et dès lors il était évident que l'acide borique arrivait par ces conduits grâce à une éruption volcanique constante.

Telle est la découverte dont l'industrie s'empara trente-cinq ans plus tard, découverte d'autant plus remarquable que ces dégagements gazeux et boraciques, fort multipliés dans la localité dont nous parlons, n'ont encore été jusqu'ici retrouvés que sur un seul point du globe.

Un grand intérêt scientifique s'attache à la détermination de l'origine de l'acide borique ainsi amené au jour. Elle est volcanique de toute évidence, et la disposition en ligne droite des évents, ou comme on les nomme dans le pays des *soufflards (soffioni)*, laisse croire que leur éruption a lieu le long des parois d'une faille ou fracture préexistante de 30 à 40 kilomètres d'étendue. Cette faille se rattacherait d'ailleurs au système géologique du Vésuve, par l'intermédiaire des montagnes de l'île de Vulcano (l'une des Lipari), dans laquelle MM. Lucas et Maraschini ont rencontré l'acide borique naturel en croûtes de 2 à 3 centimètres d'épaisseur, blanches, à structure fibreuse, écailleuse, et d'ailleurs assez pur pour qu'il suffise de le ramasser pour le livrer directement au commerce.

L'étude des terrains traversés par les soufflards, si elle rend compte de l'origine des substances qui, dans les émanations

gazeuses, accompagnent l'acide borique, ne fournit aucune indication sur les causes de la présence de ce dernier. Ceux-ci semblent, en effet, d'après les recherches de Brongniart, partir des terrains de transition, ou même d'un étage inférieur, pour arriver au niveau du sol après avoir traversé une masse épaisse de calcaire compacte dans laquelle ils rencontrent des amas de schistes pyriteux.

Une seule théorie a été émise jusqu'ici pour expliquer la formation de l'acide borique; elle est due à M. Dumas, et encore l'auteur ne la considère-t-il que comme une hypothèse. Cette théorie est présentée de la manière suivante dans son *Traité de chimie* appliquée aux arts : « Supposons dans l'intérieur de la terre une « masse de sulfure de bore, et admettons qu'elle soit, de temps « en temps, en contact avec de l'eau; il se produira précisément « de l'acide borique, de l'acide hydrosulfurique et beaucoup de « chaleur. De là dégagement de vapeur d'eau, d'acide hydrosul- « furique, et même d'acide borique entraîné par les gaz. L'acide « hydrosulfurique encore chaud, rencontrant l'air, donnera nais- « sance à de l'eau, à du soufre et à de l'acide sulfurique qui « produira à son tour des sulfates avec les substances terreuses « qui composent le sol. » A cette hypothèse, rationnelle d'ailleurs, ajoutons cette autre que l'eau qui vient en contact avec le sulfure de bore, est l'eau de la mer, et dès lors il nous sera facile de comprendre comment le chlorure de magnésium venant à se décomposer à cette haute température, l'acide chlorhydrique, et par suite les chlorures solubles se rencontrent dans les produits de l'éruption.

Si nous jetons un coup d'œil sur les corps qui se rencontrent autour des soufflards, nous trouvons comme produits immédiats, accompagnant l'énorme quantité de vapeur d'eau qui s'en échappe, des gaz composés d'acide carbonique pour la presque totalité, d'oxygène et d'azote en proportions très-variables, et d'hydrogène sulfuré en moindre quantité que les gaz précédents. L'ammoniaque s'y rencontre également. Du reste, la composition de ces produits gazeux varie quantitativement d'une fumarolle à l'autre, de sorte qu'il est impossible de la préciser en nombres. Parmi eux, nous remarquerons que l'acide borique ne figure pas. Faut-il en conclure, comme l'a fait M. Payen dans ses recherches sur ce sujet, que l'acide borique « manque dans les vapeurs des *soffioni*, tandis que celles-ci l'apportent dans les eaux qu'elles traversent directement. » Nous ne le croyons pas. A notre avis, l'acide borique préexiste dans les vapeurs des soufflards; seule-

ment il s'y trouve en quantité trop petite pour que l'analyse chimique en puisse déceler la présence. Celle-ci devient manifeste alors seulement que l'acide s'est dissous dans l'eau du lagoni en quantité suffisante pour que nos moyens analytiques l'y puissent découvrir. Une expérience qui ne date que de quelques années, et que M. Pechiney-Rangot a exécutée sur les lieux, vient à l'appui de notre manière de voir. En condensant, dans une circonstance dont nous parlerons plus loin, la vapeur dégagée d'un soufflard, ce chimiste a reconnu, de la façon la plus nette, que l'eau de condensation renfermait de l'acide borique en quantité égale à peu près au tiers de celle contenue dans l'eau même du lagone. Cette expérience est concluante et prouve de toute évidence que l'acide borique est apporté directement par la vapeur. N'oublions pas, d'ailleurs, que M. Émile Bechi, de Florence, a récemment fait connaître, sous le nom de *larderellite*, un borate acide d'ammoniaque, qu'il a considéré comme une nouvelle espèce minérale, et dont il a trouvé les échantillons dans les terrains des lagoni, partout où un soufflard s'était trouvé comprimé et avait dû par suite laisser déposer à l'état solide les produits condensables qu'il renfermait.

La vapeur d'eau, avons-nous dit, constitue la presque totalité du dégagement gazeux; elle y est si abondante, qu'en s'approchant des fumarolles non recouvertes d'eau, et placées sur le penchant des collines, on entend un clapotement analogue à celui de l'eau qui bout dans un vase à orifice étroit. C'est l'eau qui, malgré la température élevée, commence à se condenser, et que remue constamment le jet de vapeur qui tend à s'échapper. Si l'on recherche l'origine de cette eau, l'hyothèse proposée par M. Dumas la donne aisément. Quant aux autres composés gazeux, leur présence peut être également expliquée : la production de l'ammoniaque est attribuée à la décomposition de matières azotées, peut-être d'un azoture de bore; l'acide carbonique peut provenir ou d'une combustion, ou de la calcination du calcaire; l'acide chlorhydrique est dû à la décomposition du chlorure de magnésium. La présence de l'hydrogène sulfuré, au cas même où la théorie du sulfure de bore ne serait pas admise, s'expliquerait suffisamment par le passage des gaz à travers des terrains pyriteux, passage dont on trouve des traces évidentes dans les grains de pyrite cristallisée que renferment souvent les boues des petits lacs.

A côté des produits gazeux dont nous venons d'étudier la nature,

nous trouvons, soit en efflorescence autour des petits lacs, soit dans l'eau qu'ils contiennent, divers produits; des sulfates d'abord dont l'origine est facile à expliquer, car l'acide sulfhydrique en brûlant à l'air forme de l'acide sulfureux qui, s'oxydant ensuite, dissout les terres qu'il rencontre pour former des sulfates de chaux, de magnésie, de protoxyde de fer, etc.; l'acide chlorhydrique engendre de même du chlorure de fer; l'ammoniaque se transforme en sulfate qui se dissout dans les eaux des lacs; enfin celles-ci restent toujours laiteuses, boueuses, par suite du dépôt d'argile, de sable fin, entraînés par les soufflards dans leur marche, et arrachés aux terrains qu'ils traversent.

Quelle que soit d'ailleurs l'explication que l'on fournisse du phénomène, il se présente avec des caractères constants. Au fond du lagone, débouchent un ou plusieurs évents amenant les produits que nous venons d'énumérer; le courant gazeux arrivant par ces conduits agite la masse d'eau, et quelquefois avec assez de force pour la soulever jusqu'à 4 mètres de hauteur; en même temps, celle-ci s'échauffe, car le courant est à une haute température. Dans son trajet à travers le liquide, il abandonne tout ou partie des corps solubles qu'il renferme, et parmi ceux-ci l'acide borique. C'est ainsi que s'opère d'elle-même la dissolution du produit qui nous occupe, et c'est de ces dissolutions que l'industrie doit dorénavant l'extraire. Le procédé dont elle fait usage dans ce but est des plus simples, au point de vue théorique. Se basant sur ce fait que l'acide borique est dissous à l'état libre dans les eaux du lagone, et qu'il est d'ailleurs infiniment moins soluble que les corps qui l'accompagnent, elle se contente d'évaporer ces eaux jusqu'à un point de concentration déterminé, et de les abandonner ensuite au repos pour laisser déposer l'acide borique cristallisé.

### EXTRACTION DE L'ACIDE BORIQUE DANS LES LAGONI.

C'est vers 1812 que furent faites les premières tentatives dans le but de rendre industrielle la découverte de Hœfer et de Mascrani; elles ne furent pas heureuses. L'évaporation avait lieu alors en plaçant les solutions dans des chaudières chauffées au moyen du bois. L'énorme dépense de combustible qu'entraînait cette opération (car l'eau dissout fort peu d'acide borique) amena la ruine de l'industrie nouvelle, qui, d'ailleurs, ne pouvait arriver à produire annuellement plus de 25,000 kilogr. d'acide brut.

En 1837, M. Larderel pensa qu'il serait facile de substituer, à la chaleur produite par le combustible, la chaleur propre des souf-

flards dont la température, lorsqu'ils arrivent à la surface, varie toujours de 104° à 115°. C'était supprimer d'un coup tout le combustible, c'est-à-dire la dépense capitale, celle qui entravait la marche de l'industrie. L'expérience confirma de la manière la plus heureuse la prévision de M. Larderel. A partir de ce moment, l'extraction de l'acide borique prit des développements considérables ; sa production atteignait dans ces dernières années un million de kilogrammes, elle dépasse dès à présent ce chiffre. Aujourd'hui l'évaporation de toutes les eaux boratées (évaporation énorme qui ne s'élève pas à moins d'un million de litres d'eau par jour) n'emploie pas un stère de bois ; le fond des chaudières est chauffé à la vapeur, et celle-ci est tout entière empruntée à des soufflards qui jouent dans ce cas le rôle de générateurs.

L'extraction de l'acide borique s'étend sur un vaste terrain d'une surface de plusieurs kilomètres carrés. On y compte neuf établissements désignés par les noms de Castel-Nuovo, Monte-Rotondo, Serrazano, Lustignano, Larderello, Monte-Cerboli, San-Federigo, Sasso et Lago. Chacune de ces fabriques contient de dix à quarante lagoni ; mais ceux-ci ne sont plus formés par les bassins qui se produisaient autrefois naturellement ; chacun d'eux a été construit par la main de l'homme. Pour obtenir, en effet, une fabrication méthodique et importante, il ne suffisait pas de profiter des lagoni naturels, il fallait encore tirer parti des fumarolles les plus puissantes qui s'offraient à l'extraction de l'acide borique, en créant à leur orifice de petits lacs artificiels remplissant le même rôle que ceux de la nature, et les disposant d'une manière commode pour le travail.

Les lagoni ont généralement 10 à 20 mètres de diamètre, et sont construits de la manière suivante : Lorsqu'un soufflard est destiné à être mis en exploitation, on commence par en déblayer et en approprier l'orifice, puis immédiatement on recouvre celui-ci d'une cheminée en bois destinée à enlever les vapeurs au-dessus de hauteur d'homme pendant les travaux préliminaires ; on aplanit le sol autour du soufflard et la place est d'ailleurs habituellement choisie de telle sorte que deux ou trois de ces évents soient réunis dans le même lac. On creuse alors les fondations d'un mur circulaire qui doit former les parois du bassin ; ce mur est élevé en pierres maçonnées avec de la chaux hydraulique ; il mesure habituellement 40 à 50 centimètres d'épaisseur. A la partie inférieure du bassin, on ménage une ouverture qui doit servir à le vider et que l'on peut aisément bou-

cher au moyen d'un tampon en bois. Ainsi construit, le bassin est prêt à entrer en travail; on enlève la cheminée en bois qui n'offre plus d'utilité, et l'on fait arriver l'eau dans le bassin qui devient alors un lagone.

Les lagoni A, A' sont toujours disposés par étages, en nombre quelconque, au revers d'une colline, de telle sorte que, par une marche méthodique, le liquide du premier puisse se déverser dans le second, celui-ci dans le troisième, et ainsi de suite (fig. 230). De cette façon, on n'introduit de l'eau pure que dans le premier, c'est-à-dire dans celui qui est le plus élevé. Cette eau est, ou bien prise à un ruisseau voisin qui l'amène par une pente naturelle, ou bien élevée par une pompe. Aussitôt qu'elle arrive dans le bassin elle s'y trouve soulevée et même projetée par le violent courant de gaz qui sort du soufflard. En même temps elle s'échauffe rapidement, quelques minutes suffisent pour l'amener à 100°. On la laisse dans ce premier bassin vingt-quatre heures; au bout de ce temps, on la fait écouler, au moyen du tampon en bois T dont nous avons parlé, dans le lagone immédiatement inférieur, où elle séjourne le même temps, et dont les soufflards continuent à l'enrichir en acide borique; elle passe ensuite dans la troisième et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'elle ait traversé tous les lagoni. Pendant ce temps une nouvelle quantité d'eau pure a été introduite dans le premier lagone et la série des opérations a recommencé.

Durant ce parcours, l'eau se charge d'acide borique, et dans les conditions de la fabrication telle qu'elle est organisée aujourd'hui, elle en dissout environ 0,3 pour 100 de son poids. Cette proportion pourrait certes être augmentée, et un plus long séjour des eaux dans les bassins les amènerait à dissoudre de 0,5 à 0,6 d'acide borique; mais les considérations suivantes feront voir que l'exploitation ne trouverait là aucun bénéfice, et qu'il vaut beaucoup mieux renouveler souvent l'eau du lagone que de l'y laisser séjourner longtemps. L'observation démontre, en effet, que dans la première heure l'eau dissout beaucoup d'acide; dans la seconde, moins; dans la troisième, moins encore, et que la proportion va constamment en décroissant jusqu'à ce qu'elle atteigne 0,5 ou 0,6, moment où la quantité dissoute reste stationnaire. La volatilité de l'acide borique, ou pour parler d'une manière plus exacte, sa tendance à se laisser entraîner par la vapeur d'eau explique aisément ce fait. Au point dont nous parlons, en effet, il se volatilise autant d'acide qu'il s'en dissout, et, par suite,



le liquide ne change plus de richesse. D'après ces faits, il y aurait même avantage à ne pas laisser séjourner vingt-quatre heures l'eau dans le lagone; car au bout de quelques heures, la solution est déjà parvenue à un degré tel, qu'en changeant l'eau, par exemple, quatre fois dans une journée, on obtiendrait par l'évaporation deux fois plus d'acide qu'en laissant la même eau pendant vingt-quatre heures. Quoique fort rationnel, ce mode d'opérer présenterait néanmoins des difficultés; la dépense en combustible est nulle, il est vrai, et l'évaporation semble gratuite; mais il n'en est rien, les appareils évaporatoires sont, comme nous le verrons, aussi dispendieux que difficiles à établir, et par suite, il est à peu près impossible de profiter des avantages que nous venons d'exposer.

### APPAREILS ÉVAPORATOIRES ET CRISTALLISATION.

Au sortir du dernier lagone A', les eaux boratées, troubles et boueuses, descendent, par des conduites inclinées, dans de grandes vasques en maçonnerie C, ayant 5 mètres de long sur 3m,50 de large et 1m,50 de hauteur; là, on les abandonne au repos, pendant un temps variable, avec la quantité de boue qu'elles ont entraînée; par ce repos, elles s'éclaircissent et laissent précipiter toutes les matières qu'elles tenaient en suspension. Une ouverture fermée par une bonde en bois, et placée à une hauteur convenable, laisse écouler avec une vitesse déterminée le liquide clair dans les appareils évaporatoires.

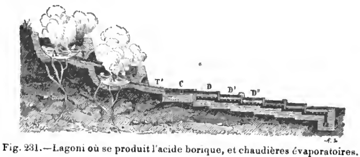



Fig. 231.—Lagoni où se produit l'acide borique, et chaudières évaporatoires.

Ceux-ci D, D', comme nous l'avons dit déjà, sont chauffés à l'aide de la vapeur même de quelques soffioni. Il y a peu de temps encore, les soufflards employés à cet usage n'en avaient pas d'autre; près de leur orifice, on creusait une large fosse qui se continuait jusque sous l'appareil évaporatoire; dans celle-ci on construisait un

conduit carré en maçonnerie, ou bien l'on plaçait des tuyaux en poterie; puis, fermant le trou du soffione, au moyen de cailloux et de chaux hydraulique on forçait la vapeur à se diriger par la ronte F que nous venons d'indiquer, pour se rendre au-dessous des chaudières qu'elle échauffait, en se condensant partiellement [1]. De cette façon, le soffione utilisé pour le chauffage était perdu pour la production de l'acide borique. Aujourd'hui, il n'en est plus ainsi, grâce à l'emploi des lagoni couverts, et le soffione sert à la fois à chauffer l'appareil évaporatoire et à produire de l'acide borique.

Les dispositions des lagoni couverts sont fort simples. Qu'on se figure un bassin ou lagone ordinaire, sur les murs duquel on élève une voûte en maçonnerie. A la moitié de la hauteur de celle-ci s'enchâsse un conduit A en poterie enveloppé de bois qui se rend sous les appareils évaporatoires, tandis qu'une ouverture M ménagée au sommet de la voûte, et capable d'être fermée au moyen d'une seule pierre, laisse échapper l'excès de vapeur d'eau et permet au besoin de visiter l'intérieur du lagone. Celui-ci est, bien



Fig. 232.—Lagone couvert.

entendu, muni de deux ouvertures, l'une B pour l'introduction de l'eau pure ou déjà chargée d'acide borique par son séjour dans un autre lagone, l'autre C inférieure pour l'écoulement de la solution d'acide borique. Les lagoni couverts marchent d'ailleurs identique-

[1] C'est dans ces eaux de condensation que M. Pechiney-Rangot a trouvé 0,1 pour 100 d'acide borique ; ce qui prouve sa préexistence dans les s offioni.

ment de la même façon que les lagoni à l'air libre; seulement la vapeur et les gaz qui traversent et soulèvent l'eau du bassin, au lieu de se dégager complétement dans l'atmosphère, se précipitent en partie par les conduits pour aller échauffer les chaudières évaporatoires.

Jusqu'à ces dernières années, l'évaporation des eaux boratées avait lieu dans une série de chaudières de contenance variable et communiquant de l'une à l'autre au moyen de syphons (fig. 230); la série était formée de quatorze chaudières habituellement. Les six premières étaient d'abord remplies de l'eau des vasques; arrivé à un certain point de concentration, le liquide était décanté au moyen de syphons dans les quatre chaudières suivantes; plus tard on le versait dans les trois avant-dernières; puis, lorsque le volume était suffisamment réduit, le tout était introduit dans la dernière chaudière, d'où, après une nouvelle évaporation, on le portait aux cristallisoirs. Aujourd'hui, ce système est partiellement abandonné; à cet ensemble de chaudières exigeant beaucoup de main-d'œuvre et de temps, on a substitué une seule et immense surface évaporatoire, sur laquelle l'eau tombe avec une vitesse calculée de telle façon que le filet d'arrivée soit, grâce à l'évaporation sur tout le parcours, remplacé à la sortie par une chute goutte à goutte. Cette surface évaporatoire, aussi bien que les chaudières d'autrefois est en plomb, le seul des métaux usuels qui résiste convenablement à l'action de l'acide borique. C'est une longue nappe de 85 mètres de longueur sur 2 de large, inclinée très-légèrement à l'horizon, et munie de cannelures transversales disposées à 55 centimètres l'une de l'autre. Cette nappe est

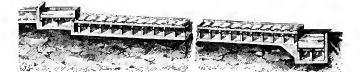


Fig. 233.—Évaporation des eaux boratées sur une nappe cannelée en plomb.

chauffée directement en dessous par la vapeur d'un lagone couvert; l'eau des vasques est amenée en filet mince à sa partie la plus élevée, tandis que le liquide concentré s'écoule goutte à goutte à son point inférieur et tombe dans une chaudière rectangulaire, dite réservoir-chaudière, d'où on le porte ensuite aux cristallisoirs.

Pour établir cette nappe de plomb, une fois que l'on a construit la galerie en maçonnerie qui amène la vapeur du lagone couvert, on scelle sur les deux parois verticales de cette galerie des chevrons solides disposés tranversalement; des traverses clouées sur ceux-ci supportent à leur tour d'autres traverses demi-cylindriques, espacées de 55 centimètres environ. Partant alors de la première traverse, on applique à sa surface, le plus exactement possible, et au moyen d'un maillet en bois, la tête de l'énorme lame de plomb dont on fait usage; on l'applique de même sur la seconde, et l'espace compris entre les deux forme la première cannelure. Il est de 5 centimètres plus bas que la partie appliquée sur les traverses; on continue ainsi jusqu'à l'extrémité de la nappe de plomb qui doit avoir 4 millimètres environ d'épaisseur. Sur cette première nappe, on en étend une seconde de même épaisseur, et en opérant exactement de même; puis, à coups de maillet, on relève les bords qui ont 25 centimètres de hauteur.

Tels sont les appareils dans lesquels se fait la concentration des eaux boratées; généralement, plusieurs sont disposés à côté les uns des autres, de manière à constituer *un fourneau*. Chacun d'eux peut, en vingt-quatre heures, réduire 20,000 litres d'eau en vapeurs. La chaleur ne s'y élève pourtant jamais au delà de 67° à 68°, et c'est là, d'après ce que nous avons déjà dit de la volatilité de l'acide borique, une condition de bonne fabrication, mais la multiplicité des parties saillantes, c'est-à-dire de surfaces constamment couvertes d'une nappe d'eau sans épaisseur appréciable, permet à l'évaporation de se produire avec une grande rapidité.

A l'extrémité inférieure de la chaudière cannelée, le liquide concentré tombe goutte à goutte dans la chaudière-réservoir; celle-ci, doublée en plomb, et chauffée également par la vapeur du lagone mesure 0m,35 de profondeur, sur 4m,25 de longueur et 2 mètres de largeur. La concentration s'y continue encore, et on la prolonge jusqu'à ce que le liquide marque 10° à l'aréomètre. On le dirige alors au moyen d'un conduit en briques jusqu'aux cristallisoirs; ceux-ci sont formés de cuves en bois

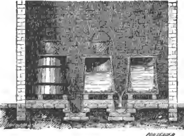
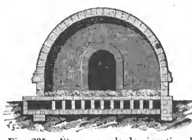


Fig. 234.—Cristallisation de l'acide borique.

légèrement coniques, de 0m,90 de hauteur environ sur un diamètre moyen de 0m,75. Une fois versé dans ces cuves, le liquide y séjourne quatre jours entiers; au bout de ce temps, nécessaire à la cristallisation, on enlève une bonde de fond dont chaque cuve est munie, de manière à laisser écouler les eaux-mères. Celles-ci se rendent toutes dans un réservoir commun, d'où, au moyen d'une pompe en bois, on les fait retourner aux chaudières cannelées pour s'y concentrer de nouveau. Quant aux cristaux, on les laisse égoutter dans la cuve même, on les détache au moyen d'une écoppe, on les laisse égoutter de nouveau dans des paniers d'osier; puis on les empile dans des étuves en maçonnerie chauffées par la vapeur d'un lagone, et enfin on les porte en magasin pour opérer le mélange des produits des diverses fabriques. Sans cette dernière précaution, l'acide borique n'aurait jamais de titre constant, car il est telle localité dans laquelle il est souillé par 25 pour 100 d'impuretés, tandis que dans telle autre, il n'en renferme que 5 pour 100.


Fig. 235.—Étuve pour la dessiccation de l'acide borique.

Nous avons dit que l'établissement des appareils évaporatoires était à la fois dispendieux et difficile; nous devons justifier ces deux assertions. L'eau boratée, en s'évaporant sur la chaudière cannelée, y laisse déposer de grandes quantités de sulfate de chaux; ce corps, mauvais conducteur de la chaleur, enlève bientôt à la nappe de plomb chauffée sa puissance d'évaporation. La croûte extrêmement adhérente atteint rapidement une épaisseur d'un centimètre; aussi est-on forcé tous les deux ou trois mois d'arrêter le travail pour battre le plomb à coups de maillet et en détacher le sulfate de chaux. Dans cette opération, les chaudières sont souvent brisées ou trouées, et il faut, en général, les remplacer tous les trois ans. Or, dans chacune de ces chaudières, le plomb entre pour une valeur brute de 13 à 14,000 francs et la perte à la refonte est considérable. D'un autre côté, les terrains qui environnent le lagone ne sont rien moins que solides; à chaque instant de nouveaux éboulements se produisent, et ce n'est qu'avec précaution que l'on peut y marcher. On conçoit quelles difficultés

doivent présenter et quels frais doivent entraîner les grands travaux de terrassement et de construction que l'on est obligé d'entreprendre pour établir de semblables appareils.

Obtenu par la méthode que nous venons de décrire, l'acide borique est ce qu'on appelle *grége* ou brut; il est légèrement coloré, et sa composition varie notablement, puisque nous avons déjà dit qu'il pouvait renfermer de 5 à 25 pour 100 d'impuretés. Celles-ci sont : du sulfate double d'ammoniaque et de magnésie, dont la proportion s'élève à 10 pour 100 environ, de l'alun, du sulfate de chaux, de l'argile, de l'acide sulfurique libre, une matière organique azotée, du chlorure de fer, du sel ammoniac, etc. Si l'on mélange, comme nous l'avons indiqué, les produits de toutes les fabriques, on obtient une substance renfermant en moyenne de 75 à 80 pour 100 d'acide borique cristallisé. Telle est la teneur ordinaire de l'acide grége de Toscane.

C'est sous cet état que l'acide est livré au commerce et employé directement à la fabrication du borax; les fabricants n'ont jamais entrepris de le raffiner eux-mêmes, quoiqu'on puisse économiser 20 pour 100 sur les frais de transport, en enlevant les 20 pour 100 d'impuretés; ce serait pourtant une opération facile, qu'un simple lavage avancerait beaucoup, car l'acide est très-peu soluble.

Pour obtenir une purification complète de ce corps, il faudrait employer le procédé des laboratoires : dissoudre l'acide brut dans une solution de carbonate de soude, enlever par filtration les matières insolubles, et enfin décomposer, par l'acide sulfurique ajouté peu à peu, la solution de borax. Les paillettes cristallines brillantes d'acide borique, qui se déposeraient alors, seraient lavées à l'eau pour enlever le sulfate de soude et l'acide sulfurique; séchées ensuite à la température ordinaire, elles constitueraient l'acide borique dans un parfait état de pureté.

## III.—EXTRACTION DU BORAX BRUT OU TINCKAL.

Quoique le borax puisse être considéré comme l'un des corps les plus anciennement connus, il n'en a pas moins existé jusqu'aujourd'hui de grandes incertitudes sur son mode d'extraction, et l'on peut dire qu'à ce point de vue, nous ne sommes guère plus avancés qu'on ne l'était au temps de Pline. Il est établi, à coup sûr, que le Νατρον βαυραχη des Grecs, le *borith* des Hébreux, le *bora* des Arabes, le *boreck* des Persans, le *bourack* des Turcs, le *borax* des Latins, constituent une seule et même substance, le borate de soude des chimistes; mais aucun auteur n'a fait connaître jus-

qu'ici la manière de l'extraire, et nous serions, comme les auteurs qui nous ont précédé, forcé de nous en tenir aux renseignements fournis par des voyageurs qui n'ont peut-être pas apporté à l'étude de ce sujet l'attention dont il était digne, si l'un d'eux, M. Clouet, qui, plusieurs fois, a parcouru ces contrées, n'avait mis à notre disposition des renseignements précieux qui jettent sur cette question un jour inattendu.

C'est dans l'eau croupissante, âcre et laiteuse de certains lacs que le borax se trouve en dissolution. Le plus célèbre de ces lacs est celui de Necbal, situé au delà du Thibet. On en trouve un assez grand nombre dans les Indes, en Chine, en Perse, dans l'île de Ceylan; l'Amérique du Sud en possède également dans le Potosi, où depuis longtemps le borax est employé à la fonte des minerais de cuivre. Les produits de ces diverses localités ont pris le nom de tinckal, propre au borax brut venant des Indes. Il y a cinquante ans, on connaissait dans le commerce deux sortes de tinckal; l'un venait par la mer de Gomon et du Bengale; l'autre, borax de caravane, et le plus estimé, était apporté par terre à Bender, à Ispahan, de là embarqué sur la mer Caspienne jusqu'à Astrakan, et enfin conduit à Saint-Pétersbourg, d'où on l'expédiait par mer dans les ports de l'Europe.

Production essentiellement minérale, le borax ne se rencontre jamais en efflorescence; c'est toujours dans les eaux des lacs où il prend naissance, comme nous le verrons tout à l'heure, qu'il le faut aller chercher. Cependant Model, chimiste russe, reçut, vers 1750, un échantillon de borax, désigné sous le nom de sel de Perse, qui se présentait sous la forme de pain, et qui, d'après le dire des voyageurs, se rencontrerait disposé par couches dans certaines cavernes de Perse; cet échantillon était mêlé de sable, renfermait du fer et une certaine quantité de sel marin. C'est là une espèce sur laquelle on a trop peu de renseignements pour que les minéralogistes aient pu l'admettre jusqu'ici. D'un autre côté, De Justi écrivait à peu près à la même époque que, dans ses voyages au Kamschatka et en Sibérie, son correspondant avait découvert du borax naturel en quantité. Il est donc possible que le borate de soude existe comme minerai, et qu'un jour on trouve là une source inattendue et considérable d'acide borique; la découverte récente du borate de soude et de chaux vient à l'appui de cette opinion, mais on ne peut rien préciser à ce sujet, et pour obtenir le borax naturel, il faut jusqu'ici se contenter de l'extraire des eaux des lacs dont nous venons de parler.

L'existence du borax dans l'eau de ces lacs a jusqu'ici été attribuée à des sources minérales qui, chargées de ce sel, et débouchant dans le fond des lacs, viennent peu à peu mélanger à l'eau que ceux-ci renferment les composés minéraux qu'elles tiennent en dissolution. Cette opinion est erronée, et nous devons, d'après les renseignements dont nous avons indiqué l'origine, considérer la présence de ce corps comme due à un phénomène volcanique analogue, sinon absolument identique, à celui qui, dans la Toscane, donne naissance à l'acide borique.

En effet, les lacs dans l'eau desquels se rencontre le borax possèdent en général une assez vaste étendue, mais leur surface est divisée, cloisonnée, pour ainsi dire, en un grand nombre de petits lacs, entièrement analogues aux lagoni de Toscane. Ces lacs ne présentent qu'une faible profondeur ; pendant la saison froide, ils sont remplis d'une eau âcre, saline, présentant à peu près la même saveur que l'eau de la mer, mais dont malheureusement aucune analyse chimique n'a jusqu'ici établi la composition. Dans le fond de chacun de ces lagoni débouchent des soufflards entièrement semblables aux soffioni de la Toscane, et qui, comme eux, amènent au contact de cette eau saumâtre un composé boracique de nature indéterminée, peut-être l'acide borique lui-même. Quoi qu'il en soit d'ailleurs, quelle que soit la nature de ce composé boracique, l'action en est bien évidente : il agit sur l'eau des lagoni, la décompose ou la sature, et finalement la charge en borate de soude, comme les soffioni de Toscane chargent en acide borique l'eau des lagoni. Quand l'époque des grandes chaleurs est arrivée, l'eau de ces lacs s'évapore lentement, sans qu'aucun soin particulier, aucune disposition méthodique favorise cette évaporation, et laisse déposer de petits cristaux de borate de soude isolés les uns des autres que les naturels du pays recueillent dans des feuilles de palmier pour les expédier ensuite à Calcutta.

Obtenu dans ces circonstances, le borax se présente à l'état de petits cristaux prismatiques, aplatis, isolés les uns des autres, et bien déterminés à leurs extrémités ; ces cristaux sont d'ailleurs blancs et limpides comme ceux que le chimiste pourrait préparer dans le laboratoire. Mais, sauf quelques cas exceptionnels, ce n'est pas sous cette forme que le borax des Indes est expédié en Europe, et les industriels ne connaissent en général qu'un tinckal composé de cristaux semblables à ceux que nous venons de définir, mais enrobés chacun dans une enveloppe d'argile, de chaux et de ma-

tière grasse; ce produit est dit alors *borax tripoté*. Il a subi, en effet, une manipulation dont nous devons expliquer la nature et le but. Jadis, les Indiens expédiaient en Europe le tinckal pur enfermé dans des sacs; or, ce produit est, comme on sait, très-efflorescent; de cette coutume, il résultait, grâce à la longueur du trajet et à la haute température des climats traversés, que les cristaux de borax, à leur arrivée à destination étaient partiellement effleuris, réduits en poudre, et pesaient moins par suite qu'au départ. C'est pour parer à cet inconvénient qu'on a imaginé de faire subir aux cristaux l'enrobage dont nous avons parlé. Cependant M. Clouet, de qui nous tenons ces renseignements, a jugé plus avantageux de faire venir le tinckal à l'état de pureté, en l'embarillant dans des fûts où, à grâce à une fermeture hermétique, ce sel se trouve à l'abri de l'efflorescence.

Le tinckal impur, tel qu'il arrive habituellement des Indes, ne peut être, on le conçoit, employé directement par l'industrie; aussi doit-il, à son arrivée en Europe, subir un raffinage dont nous parlerons bientôt, et qui lui fait perdre de 20 à 25 pour 100 de matières étrangères. Pendant longtemps, le commerce n'a connu le borax qu'à l'état de tinckal impur, et c'est, depuis quelques années seulement, que les fabricants de borax artificiel ont pu faire passer dans la consommation leurs produits blancs et bien cristallisés. Jusqu'alors, l'aspect terne du tinckal indien, ses arêtes brisées étaient considérés comme un caractère essentiel, indicatif de sa valeur et de ses propriétés, et pendant de longues années, ce fut au moyen d'artifices, en imitant cet aspect, en se pliant au préjugé qu'on put faire admettre le borax préparé directement au moyen du carbonate de soude et de l'acide borique extrait des lagoni toscans.

## IV. — TRAITEMENT DU BORATE DE SOUDE ET DE CHAUX.

A côté du tinckal de l'Inde, et de l'acide de la Toscane, la nature présente encore une autre source de composés boraciques, dont l'exploitation industrielle remonte à quelques années à peine.

Les minéralogistes connaissent depuis longtemps sous le nom de *Hayessine* un minerai dont la découverte est due à Hayes et dont la composition correspond à celle du borate de chaux. Cette substance, assez rare du reste à l'état de pureté, se rencontre, d'après Dufrenoy, près du port d'Iquique, dans la province de Torapaca au Pérou. Là elle se présente sous la forme de rognons

ou nodules plus ou moins volumineux d'un blanc brillant, et formés de fibres soyeuses rayonnées. A l'état de pureté, elle possède la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Acide borique | 46 |
| Chaux | 19 |
| Eau | 35 |

qui correspond exactement à la formule $BO^6, CaO + 12\ HO$.

Près de ce gisement, de récentes recherches ont fait découvrir un composé plus abondant, mais se rapprochant beaucoup du premier par sa nature. Essentiellement formé de borate de soude et de borate de chaux mélangés en proportions variables, ce composé a reçu des minéralogistes le nom de *boro-natrocalcite*. Le prix élevé de l'acide borique, la production limitée de l'Inde et de la Toscane, et enfin l'abondance relative du nouveau minerai ont fait penser avec juste raison que celui-ci pouvait devenir la base d'une industrie nouvelle et apporter sur les marchés anglais et français un nouvel élément boracique d'un haut intérêt pour l'industrie céramique.

Le boro-natrocalcite présente une composition très-variable, ainsi que le montrent les analyses suivantes, dues à M. Salvetat :

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Eau | 41,25 | 45,50 | 35,00 |
| Acide borique | 12,11 | 30,18 | 74,74 |
| Chaux | 16,32 | 11,00 | 15,78 |
| Matières terreuses | 8,00 | 2,50 | 2,90 |
| Acide sulfurique | 10,66 | 1,72 | 0,34 |
| Soude correspondante | 8,95 | 7,24 | 8,33 |
| Chlorure | 2,71 | 1,73 | 9,49 |
| Sodium correspondant | 1,50 | 1,13 | 0,32 |
| Iodure et brômure | » | » | » |

Malgré ces différences de composition, le boro-natrocalcite se présente avec un caractère chimique constant; c'est un mélange de borate de soude tout formé, et de borate de chaux qu'un traitement judicieux doit ramener également à l'état de borate de soude. De là découle de suite une méthode d'extraction simple et facile. Il est évident, en effet, que si l'on place dans des conditions convenables un mélange de boro-natrocalcite et de carbonate de soude, une double décomposition doit avoir lieu, le borate de chaux se transformant en borate de soude et le carbonate de soude en carbonate de chaux. La seule difficulté que présente

cette méthode réside dans la détermination exacte des quantités de carbonate de soude qui doivent être mélangées au minerai ; celles-ci, on le conçoit, sont variables ; elles diffèrent suivant la richesse de la substance en borate de chaux, et doivent être exclusivement proportionnelles aux quantités qu'elle en renferme. Mais ce point établi par une analyse préalable, l'opération ne présente plus de difficultés.

Pour l'exécuter, on peut avoir recours soit à la voie humide, soit à la voie sèche. De ces deux modes d'opérer, le premier a été adopté en France, et mis en pratique pendant quelques années à Bordeaux ; le second est régulièrement suivi en Angleterre.

Le traitement du boro-natrocalcite par voie humide est à peu près identique au procédé de fabrication du borax artificiel que nous décrirons dans le prochain paragraphe. Dans une cuve en bois doublé de plomb, on projette le minerai finement pulvérisé, on le recouvre d'eau que l'on amène à l'ébullition au moyen d'un serpentin de vapeur qui traverse le liquide, puis on ajoute une quantité de carbonate de soude proportionnelle à la richesse du minerai en borate de chaux. Sous l'influence de la chaleur, le borate de chaux partiellement dissous, partiellement suspendu dans l'eau, est décomposé, et bientôt les substances mises en présence se trouvent remplacées par une solution de borate de soude, et un abondant précipité de carbonate de chaux insoluble. On laisse reposer, puis la liqueur étant éclaircie, on décante, on concentre et enfin on abandonne à la cristallisation dans les mêmes appareils et avec les mêmes précautions que nous décrirons bientôt pour la fabrication du borax artificiel.

En Angleterre, où se trouve en ce moment concentrée toute l'exploitation du boro-natrocalcite, on emploie la voie sèche, non point dans le but d'extraire complètement le borate de soude, mais dans celui d'obtenir des mélanges, des *frittes* boraciques que l'on emploie directement à la glaçure des faïences fines. Le minerai soigneusement pulvérisé, et mélangé avec une quantité convenable de sel de soude, est en outre additionné de substances siliceuses, de sable, de feldspath, de pegmatite, etc. Celles-ci, bien entendu, ne jouent aucun rôle dans la production du borax, elles ne figurent dans le mélange que comme parties intégrantes de la fritte qui doit servir à la glaçure. Quoi qu'il en soit, le mélange est chauffé dans un four à réverbère jusqu'à demi-fusion, puis, la réaction accomplie, abandonné au refroidissement, et enfin soigneusement pulvérisé pour être employé directement

sans que l'on cherche à extraire de la masse, par un lessivage méthodique, le borax qu'elle contient.

## V.—FABRICATION DU BORAX ARTIFICIEL.

Ainsi que nous avons eu déjà occasion de le dire, c'est à l'état de borate de soude, bien plus que sous la forme d'acide libre, que l'industrie emploie les composés boraciques. Le tinckal des Indes répond directement à ses besoins, mais l'acide grége de Toscane doit être saturé par l'alcali, transformé en borate avant d'être livré aux fabricants de porcelaine, aux verriers, aux orfèvres, etc.

La transformation de l'acide borique en borate de soude n'offre de difficultés qu'en raison des impuretés que le premier renferme. Elle s'opère de la manière suivante: Dans une cuve en bois C, revêtue intérieurement d'une lame de plomb de 5 millimètres d'épaisseur environ, on amène une quantité d'eau égale à 1,200 ou 1,500 litres. Un serpentin également en plomb V est disposé dans l'intérieur de la cuve, et sert, au moyen du courant de vapeur qui le traverse constamment, à mettre cette eau en ébullition. Lorsque la cuve a pris ainsi la température de 100° C. on y projette une quantité de cristaux de soude égale à peu près au poids de l'eau qu'elle contient, c'est-à-dire 1,200 à 1,500 kilogr. environ. Ceux-ci se dissolvent rapidement et four-

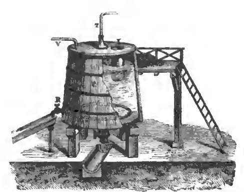


Fig. 236.—Fabrication du borax artificiel.

nissent ainsi une solution concentrée de carbonate de soude. On ajoute alors, dans la solution bouillante, par petites quantités, un même poids d'acide borique brut, soit encore 1,200 à

1,500 kilogr. Celui-ci, réagissant, au fur et à mesure qu'il se dissout, sur le carbonate de soude, le décompose, sature l'alcali pour former du borate de soude, et met en liberté l'acide carbonique. Si l'acide était ajouté par grandes masses à la solution, le dégagement tumultueux d'acide carbonique ferait franchir au liquide les bords de la cuve, et celui-ci se trouverait perdu. Aussi ne faut-il faire cette addition qu'avec beaucoup de précautions et en se réglant sur le dégagement de l'acide carbonique gazeux. Pour éviter les accidents qu'entraînerait une ébullition trop tumultueuse, la cuve est munie d'un couvercle en bois traversé par un cylindre K; c'est par cette ouverture qu'a lieu l'introduction de l'acide borique, tandis que l'acide carbonique formé se dégage par le tuyau T. Lorsqu'enfin une nouvelle portion d'acide borique, projetée dans la solution bouillante, n'engendre plus aucun dégagement gazeux, la saturation est terminée. On arrête alors le courant de vapeur qui traverse le serpentin, et on laisse reposer et refroidir. Un abondant dépôt couvre bientôt le fond de la cuve, et la nature de celui-ci est facile à établir. En effet, outre le sable, l'argile qu'il renferme toujours, l'acide borique est souillé par du sulfate de chaux et du sulfate de magnésie; ceux-ci, dans la réaction ci-dessus, sont décomposés par le carbonate de soude et transformés en carbonates de chaux et de magnésie qui se précipitent, tandis que le sulfate de soude formé se dissout et vient s'ajouter comme impureté à la solution de borax. Le sulfate d'ammoniaque est décomposé de même et transformé en sulfate de soude qui se dissout, et en carbonate d'ammoniaque qui se volatilise.

Au bout de dix ou douze heures de repos, le liquide de la cuve à décomposition est suffisamment reposé, et n'est cependant pas encore assez refroidi pour qu'il se soit déposé des cristaux; on le décante par le robinet R placé dans la cuve, au-dessus de la hauteur habituelle du dépôt. Au moyen de conduits en plomb, le liquide passe dans les cristallisoirs; ceux-ci sont des cuves en bois, longues et plates, doublées de plomb, et capables de contenir chacune 3 mètres cubes environ. Là il est abandonné au repos, deux à trois jours, suivant la température de l'atmosphère; au bout de ce temps, il est complètement refroidi; d'abondants cristaux en masses dures et épaisses se sont déposés sur le fond et les parois; on fait écouler l'eau-mère au moyen d'une bonde de fond, et l'on détache les cristaux.

Le prix élevé des composés boraciques fait au fabricant de borax

un devoir de ne perdre aucune portion des liqueurs, lors même qu'elles ne renferment que de faibles quantités de ce corps. Aussi le dépôt boueux de la cuve à décomposition, après avoir été soutiré par un large robinet placé au fond de la cuve, est-il lavé sur des cadres en bois dont le fond est percé de trous et recouvert d'une forte toile, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus rien. D'autre part, on recueille l'eau-mère des cristallisoirs, et même celle qui s'égoutte des plaques de cristaux disposées sur un sol incliné pour sécher. Toutes ces eaux sont réunies et retournent à la cuve de décomposition où elles sont employées au lieu d'eau pure, de telle sorte que pour atteindre le degré de concentration convenable de la liqueur, il n'est plus nécessaire d'ajouter dans la cuve d'aussi grandes quantités de sel de soude et d'acide borique grége; mais les proportions relatives restent toujours les mêmes.

Seulement, on le conçoit aisément, les liqueurs qui retournent ainsi toujours à la cuve deviennent de moins en moins pures, car elles se chargent de plus en plus en sulfate de soude. C'est alors surtout que le fabricant éprouve de grandes difficultés pour obtenir des cristallisations de borax bien pures et privées de sulfate. Pour y parvenir, il se base sur ce fait que le sulfate de soude possède à 33° un maximum de solubilité; de sorte qu'au moment où la solution boratée atteint cette température, elle n'a encore déposé que des cristaux de borax, et tout le sulfate de soude est encore en dissolution. Si donc on décante à ce moment, le sel qui reste dans le cristallisoir est du borax pur, tandis que celui que la liqueur laisse déposer jusqu'à son refroidissement complet est du sulfate de soude. Traitée encore par la même méthode, l'eau-mère qui surnage celui-ci donne les mêmes résultats, et, finalement, on parvient au bout de quelques opérations à recueillir tout le borax de la fabrication, sans qu'il soit souillé par de trop grandes quantités de sulfate et de carbonate de soude. Cependant on préfère généralement le soumettre au raffinage avant de le livrer au commerce.

La grande quantité de borax artificiel que consomme l'industrie est tout entière obtenue par ce procédé. Cependant des tentatives ont été faites pour lui en substituer un autre qui éviterait tous les frais et tous les embarras des dissolutions, pour préparer, en un mot, le borax à sec. Le procédé qu'on a proposé dans ce but consiste à calciner, à la chaleur rouge, dans des fours convenables, l'acide borique grége de Toscane avec du carbonate de soude desséché; le produit résultant de cette opération est dur, spon-

gieux; c'est du borax d'excellente qualité. Cette méthode serait parfaitement applicable sans les impuretés que renferme l'acide borique brut; celles-ci, en effet, restent toutes dans le produit final, et ne pourraient en être enlevées que par des dissolutions et des lavages méthodiques, opérations qui supprimeraient tous les avantages et l'économie du procédé à sec, en ramenant des frais identiques, sinon supérieurs, à ceux du procédé employé ordinairement. Aussi celui-ci doit-il être considéré comme le seul industriellement applicable jusqu'ici, et le procédé à sec ne pourrait-il le devenir que si la Toscane préparait de l'acide borique pur.

## VI. — RAFFINAGE DU BORAX BRUT OU ARTIFICIEL.

Le borax cristallisé peut se présenter sous des formes cristallines correspondant à deux états d'hydratation différents : le premier, désigné sous le nom de borax prismatique, le plus anciennement connu, renferme cinq équivalents ou 31 pour 100 d'eau de cristallisation; le second, découvert par M. Payen, et connu sous le nom de borax octaédrique renferme dix équivalents ou 47 pour 100 d'eau de cristallisation.

Les procédés de raffinage du borax sont exactement les mêmes, qu'il s'agisse de purifier le tinckal ou le borax artificiel; leur introduction en France ne date que du commencement de ce siècle.

La purification du tinckal a, pendant longtemps, appartenu aux Vénitiens seuls; de Venise, ce genre d'industrie passa en Hollande, où il resta monopolisé jusque vers 1805, époque à laquelle des ateliers se montèrent à Paris pour l'exercer.

Si l'on en croit Chaptal, le procédé de purification employé par les Hollandais consistait à faire macérer le tinckal dans l'eau chaude pendant huit jours; on filtrait ensuite à travers un crible en fils de cuivre placé à l'ouverture d'une chausse; on rapprochait la dissolution à petit feu dans des chaudières de plomb, et on mettait à cristalliser dans des vases de même métal qu'on entourait et qu'on recouvrait de paille pour conserver longtemps la chaleur; ce n'était que quinze ou vingt jours après qu'on retirait le dépôt de cristaux qui s'était formé. Ainsi traité, le tinckal rendait de 75 à 80 pour 100 de son poids de borax; celui-ci se présentait alors en cristaux prismatiques.

Aujourd'hui, le borax est raffiné à Paris sur une grande échelle,

et obtenu tantôt à l'état de borax prismatique, tantôt sous la forme de borax octaédrique, suivant les demandes du commerce. D'un travail facile aujourd'hui, cette industrie présenta dans l'origine de grandes difficultés, et c'est seulement vers 1815 que MM. Payen et Cartier parvinrent à les lever et à fabriquer du borax en gros cristaux prismatiques semblables à ceux de Hollande.

La marche est d'ailleurs la même, quelle que soit cèlle des deux variétés de borax que l'on veut obtenir; c'est une simple dissolution dans l'eau, suivie d'une cristallisation lente opérée sur de grandes masses par le refroidissement; le titre des solutions et le temps du refroidissement changent seuls d'un cas à l'autre. Dans une cuve C en bois, doublée de plomb intérieurement et d'une contenance de 60 hectolitres environ, on introduit de l'eau qu'on amène à l'ébullition au moyen d'un serpentin en plomb S, dans lequel circule la vapeur d'un générateur. Un grand panier en tôle P, percé de trous, est suspendu au milieu de la cuve et rempli de cristaux ou de plaques de borax brut; au fur et à mesure que ceux-ci se dissolvent, on en ajoute de nouveaux, et l'on con-

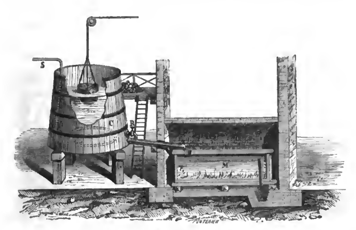



Fig. 237.—Raffinage du borax brut.

tinue jusqu'à ce que la solution bouillante marque 22° à l'aréomètre de Baumé, si l'on veut du borax prismatique, et 30° si l'on désire obtenir des cristaux octaédriques. Au borax ainsi placé dans le panier, on ajoute 1 pour 100 de carbonate de soude en cristaux. Aussitôt que la solution est parvenue à ce point, on arrête la vapeur, on laisse reposer deux ou trois heures, de ma-

nière à obtenir le dépôt de toutes les matières insolubles ; on décante ensuite par le robinet R, et l'on conduit la liqueur dans de vastes cristallisoirs M de 40 à 50 hectolitres, disposés dans des lieux isolés, et à l'abri des variations atmosphériques. Ces cristallisoirs sont en bois doublé de plomb; on les recouvre d'un couvercle pour que le refroidissement soit aussi lent que possible, et on les abandonne au repos de quinze jours à un mois, suivant la température ambiante, si l'on veut obtenir du borax en cristaux prismatiques. Dans ces circonstances, le borax se dépose en beaux cristaux; lorsque la température de la solution s'est abaissée à 24° environ, on décante l'eau-mère pour éviter le dépôt sur le borate de soude d'autres corps étrangers. On laisse les cristaux égouter pendant quelques heures dans le cristallisoir même; on les détache par plaques, et on les abandonne au séchage pendant un jour sur une aire bien propre.

Si l'on veut, au contraire, obtenir des cristaux octaédriques, on ne laisse la solution dans les cristallisoirs que pendant cinq ou six jours, et l'on décante l'eau-mère aussitôt qu'elle a atteint la température de 55°. Le reste du travail est d'ailleurs exactement le même que pour le borax prismatique.

## VII. — USAGES DE L'ACIDE BORIQUE.

Les usages du borax sont nombreux et importants; la faïence fine, dite anglaise (porcelaine opaque, *iron-stone*) en consomme la majeure partie pour ses glaçures, comme nous le verrons dans l'étude des poteries. La fusibilité qu'il communique aux oxydes métalliques en fait l'agent vitrificateur des couleurs destinées à la peinture sur porcelaine et aux émaux; grâce à cette même propriété, les orfèvres en font usage de temps immémorial pour la soudure des métaux précieux, dont il préserve les surfaces de toute altération; la faculté qu'il possède de dissoudre les oxydes métalliques sans attaquer les métaux le fait aussi employer pour braser le fer à l'aide du cuivre ou du laiton; enfin, de nombreux essais ont été entrepris avec succès pour l'introduire dans la fabrication des verres, et principalement de ceux destinés à l'optique; grâce à lui, on a pu fondre en présence de la silice l'oxyde de zinc, la magnésie, etc., et obtenir ainsi des produits plus brillants qu'aucun cristal au plomb, et d'une dureté précieuse que cette dernière substance ne peut posséder.

## CHAPITRE VI. — ACIDE SULFUREUX ET SULFITES. HYPOSULFITES.

### I.—DIFFÉRENTS EMPLOIS DE L'ACIDE SULFUREUX DANS L'INDUSTRIE.

L'importance industrielle du gaz acide sulfureux ($SO^2$), si considérable au point de vue de la production de l'acide sulfurique, grandit encore lorsque l'on considère les nombreuses applications que l'industrie moderne a su trouver à cet acide, à ses sels, et à quelques-uns de ses dérivés, les hyposulfites par exemple.

Cependant l'industrie ne l'emploie que rarement à l'état libre; c'est surtout à l'état de sels, de sulfites qu'elle utilise ses remarquables propriétés. Le blanchiment de différentes matières, le traitement des maladies de la peau, sont aujourd'hui à peu près les seuls emplois de l'acide sulfureux libre; dans ces deux cas d'ailleurs, l'acide sulfureux gazeux, utilisé au moment même de sa production, ne donne pas lieu à une fabrication proprement dite; c'est seulement lorsque cet acide, d'après les conseils de M. Chevreul, doit être employé à l'état de solution dans l'eau pour le blanchiment qu'il devient un véritable produit industriel. D'autres applications, il est vrai, ont été proposées pour l'acide sulfureux libre; c'est ainsi que l'on a cherché à utiliser sa dissolution pour la conservation des pulpes de betteraves; mais la transformation si facile de ce corps en acide sulfurique, a rendu les résultats mauvais, et le procédé a dû être abandonné; il en a été de même lorsqu'on s'est proposé d'employer ce gaz à la conservation des fruits et des légumes frais.

Parmi les sulfites, le sel de soude neutre ou acide joue le rôle le plus important; tantôt, soumis à l'action d'un acide, il agit dans le blanchiment comme l'acide sulfureux libre; tantôt on l'emploie (sous le nom d'antichlore) pour enlever au papier les dernières traces de chlore qu'il peut renfermer; tantôt enfin on le fait servir à la fabrication de l'hyposulfite de soude. Le sulfite de chaux neutre ou acide donne lieu également dans certaines usines, à une fabrication suivie; ajouté aux vins blancs en petite quantité, il les empêche de brunir; mélangé à la pulpe de betteraves ainsi que l'a indiqué M. Melsens, il la conserve, sans s'oxyder comme l'acide sulfureux employé directement. Enfin, le sulfite

de zinc est utilisé pour l'injection des cadavres, mais la préparation de ce corps est plutôt du domaine du laboratoire que de celui de la fabrique.

Parmi les hyposulfites, celui de soude donne lieu à une fabrication très-considérable; la photographie en emploie de grandes quantités pour dissoudre les sels d'argent insolubles dans l'eau, et l'on a proposé, il y a quelques années, de substituer son emploi à celui du sulfite de soude pour déchlorurer la pâte du papier. Enfin, dans un travail récent, M. Kopp s'est servi de l'hyposulfite de chaux comme d'un intermédiaire pour obtenir un sulfure d'antimoine d'une belle couleur, auquel il a donné le nom de vermillon d'antimoine.

Nous examinerons successivement la fabrication de tous ces produits.

## II. PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFUREUX GAZEUX OU DISSOUS.

Ainsi que nous venons de le dire, l'industrie du blanchiment d'une part, la thérapeutique d'une autre, utilisent seules l'acide sulfureux gazeux.

La laine, la soie, les plumes, la paille pour chapeaux, la colle de poisson, quelques tissus particuliers sont, ainsi que nous le verrons plus tard, les seules matières sur lesquelles on fasse agir l'acide sulfureux gazeux, dans le but de les blanchir (Voy. *Blanchiment*, BLA). Pour effectuer cette opération, ces matières, après avoir subi divers traitements préalables, sont disposées à l'état humide dans des chambres ou des capacités plus petites qu'elles remplissent presque complétement. Dans ces chambres sont placées des terrines ou des marmites renfermant du soufre que l'on allume de manière à le faire entrer en combustion. L'acide sulfureux se forme alors, mais seulement en quantité limitée, car une fois le soufre allumé, on ferme toutes les ouvertures de la chambre, de manière à opérer la combustion dans une atmosphère confinée.

L'acide sulfureux gazeux qu'emploie la médecine pour le traitement des maladies de la peau est préparé et employé de la même façon. Le malade complétement nu est enfermé jusqu'au col dans une caisse en bois hermétiquement close; au-dessous de celle-ci se trouve un petit fourneau portant une capsule en tôle remplie de soufre; sous l'influence de la chaleur, celui-ci s'enflamme, brûle en formant de l'acide sulfureux qui, entraîné par

un petit conduit surmontant la capsule, vient se rendre dans la caisse, où toutes les parties du corps du malade se trouvent par suite exposées à son action.

L'emploi de l'acide sulfureux dissous est assez restreint; cependant, dans quelques établissements, aux Gobelins, par exemple, ce réactif liquide est, d'après les conseils de M. Chevreul, préféré au gaz sulfureux pour le blanchiment de la soie. Deux modes de production peuvent être également employés pour la fabrication de ce produit.

Le premier consiste à brûler du soufre au moyen d'un courant d'air produit par un tirage bien calculé. L'acide sulfureux ainsi formé parcourt d'abord un long tuyau en fonte; celui-ci même est quelquefois placé dans un bac réfrigérant, comme nous l'avons déjà vu pour la fabrication de l'acide sulfurique. Cette précaution est importante, car le gaz au moment de sa production possède une température élevée, et l'on sait que la solution des gaz dans l'eau est d'autant plus considérable que les corps en présence sont mieux refroidis. Au sortir de ce tuyau, le gaz pénètre dans une cuve rectangulaire en plomb à cloisons verticales alternantes et recouverte d'une cloche également en plomb; l'eau dans cette cuve s'élève jusqu'à une certaine hauteur, au-dessus de laquelle arrive le gaz, et celui-ci, obéissant aux sinuosités que forment entre elles les cloisons alternantes, se dissout dans cette eau, grâce aux contacts multipliés qu'il subit avec sa surface. Ce procédé est fort économique, mais il ne permet pas d'obtenir des solutions sulfureuses très-concentrées; résultat facile à comprendre, puisque l'acide ne pénètre jamais la masse du liquide.

Pour obtenir des solutions plus concentrées, renfermant, à la température de 20°, cent grammes au moins de gaz par litre d'eau, il faut employer une autre méthode; celle-ci, que les notions de chimie ont déjà fait connaître, consiste à décomposer l'acide sulfurique au moyen de substances avides d'oxygène, et parmi celles-ci les plus économiques sont le charbon ou le bois. L'opération s'exécute de la manière suivante : dans un fourneau se trouve une marmite en fonte, au fond de laquelle on dépose un lit de cendres ou de sable. Sur celui-ci on asseoit une tourie en grès C, dans laquelle on place du charbon grossièrement pulvérisé, de la sciure ou des copeaux de bois bien secs. Par-dessus cette matière on verse de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour la recouvrir; au col de la tourie on adapte, au moyen de lut de bonne qualité, un tube recourbé T, de grès, de verre ou

de plomb, qui pénètre par l'une des tubulures dans un flacon en verre F muni d'un tube de sûreté S et rempli d'eau aux deux tiers de sa hauteur. La troisième tubulure porte un tube également

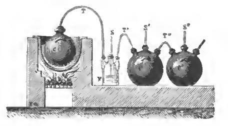


Fig. 238.—Fabrication de l'acide sulfureux dissous.

en plomb ou en verre T' qui descend jusqu'au fond d'une tourie en grès C'. Celle-ci est remplie d'eau jusqu'aux trois quarts de sa hauteur et porte un tube de sûreté S'; un autre tube T'' vient se rendre dans une deuxième tourie C'', à laquelle succède une troisième et ainsi de suite. Au contact du charbon ou du bois, l'acide sulfurique se réduit en engendrant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux, d'après l'équation suivante :

$$2SO^3 + C = 2SO^2 + CO^2.$$

La réaction est activée par la chaleur que produit le foyer, et les deux gaz, se dégageant sous pression, traversent, en y barbotant, l'eau que renferment les touries successives qui représentent un appareil de Woolf. Dans cette course, l'acide sulfureux se dissout seul, l'acide carbonique se dégage à l'extrémité de l'appareil, en entraînant les petites quantités d'oxyde de carbone qui ont pu se former dans la réaction. On arrête le dégagement du gaz lorsque l'eau des touries est arrivée à saturation. Les plus grands soins doivent être pris pour éviter l'absorption du liquide que renferme le flacon F dans la tourie C, dans laquelle l'acide sulfurique se trouve porté à une température élevée. Dans ce but, la troisième tubulure des touries constituant l'appareil de Woolf porte toujours un tube de sûreté plongeant de quelques millimètres dans le liquide.

On peut, comme dans les opérations de laboratoire, substituer au charbon ou au bois, le cuivre ou le mercure pour la préparation de l'acide sulfureux; mais l'emploi de ces métaux est d'un prix trop élevé pour sa production industrielle à moins qu'on n'ait l'emploi des produits secondaires.

## III. SULFITE ET BISULFITE DE SOUDE.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, la fabrication des sulfites de soude est, après celle de l'acide sulfurique, la plus importante des applications de l'acide sulfureux. Deux méthodes peuvent être employées pour la production de ces composés : la première, sur laquelle nous n'insisterons pas à cause de son peu d'importance, a pour but seulement de préparer des solutions de sulfite et surtout de bisulfite. On l'exécute dans l'appareil que nous venons de décrire pour la préparation de l'acide sulfureux dissous ; la seule différence consiste en ceci que les touries sont aux trois quarts remplies non plus d'eau, mais d'une solution de sel de soude ou de cristaux de soude simplement humectés suivant le degré de concentration que l'on prétend donner à la solution. L'acide sulfureux décompose le carbonate, met en liberté l'acide carbonique qui se dégage à l'extrémité de l'appareil, et l'on arrête l'opération lorsque l'acide sulfureux ne se dissolvant plus dans le liquide, celui-ci se trouve entièrement transformé en bisulfite de soude. Pour ramener le sel ainsi produit à l'état de sulfite neutre, il suffit de saturer ensuite la solution au moyen d'une quantité convenable de carbonate de soude.

La deuxième méthode, la plus suivie des deux, consiste à diriger un courant de gaz acide sulfureux sur du carbonate de soude cristallisé $NaO, CO^2 + 10HO$. Sous l'influence du gaz, celui-ci se transforme en bisulfite qui, rencontrant les 10 équivalents d'eau de cristallisation du carbonate, s'y dissout immédiatement, de telle sorte qu'en opérant ainsi, à sec, l'on obtient comme produit une solution de bisulfite et non pas un sel solide. Cette méthode, n'exigeant aucune pression, permet d'utiliser pour le travail le gaz produit simplement par la combustion du soufre. Les appareils, dans lesquels s'exécute la transformation du carbonate, varient dans leurs formes et leurs dimensions ; mais ces différences n'ont qu'une faible importance ; aussi nous contenterons-nous de décrire la disposition extrêmement ingénieuse dont M. Gélis fait usage dans son usine pour appliquer cette méthode.

La base de l'appareil consiste en un bac B de bois doublé de plomb d'une hauteur de 60 centim. environ. Sur ce bac repose, au moyen de traverses en bois, une colonne formée de trois ou quatre caisses rectangulaires en bois de sapin. Cette colonne, soutenue d'ailleurs par les traverses, ne descend point jusqu'au fond du bac B ; une distance de 10 centimèt. au moins existe entre

celui-ci et la partie inférieure de la colonne. Les trois caisses C, C′, C″, en sapin sont d'inégale hauteur ; la caisse C, dont les bases

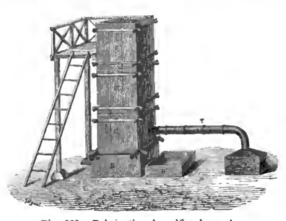


Fig. 239.—Fabrication du sulfite de soude.

supérieure et inférieure sont ouvertes, comme celles des caisses C′ et C″, porte à moitié de sa hauteur à peu près un diaphragme en bois percé de trous ; C′ et C″ sont munies de diaphragmes semblables. Le bac B porte à la partie supérieure un tuyau de dégorgement qui se rend dans un deuxième bac en bois doublé de plomb B′. Au-dessous du diaphragme de la caisse C vient s'enchâsser dans la colonne un large tuyau en fonte noircie T, qui amène dans la colonne le gaz acide sulfureux produit par la combustion du soufre dans le foyer en briques F, dont une porte en tôle et un registre à plusieurs trous permettent de régler le tirage.

Dans la colonne que nous venons de décrire, et qui mesure à peu près 4 mèt. de hauteur, on charge par la partie supérieure 1,500 kilogr. environ de cristaux de soude; puis on allume le soufre dans le foyer F ; l'acide sulfureux formé se dégage par le tuyau K et vient déboucher au-dessous du diaphragme de la caisse C ; il traverse celui-ci, arrive au contact des cristaux, les attaque, et le sulfite formé se dissolvant dans leur eau de cristallisation on voit bientôt s'écouler à travers le diaphragme et se réunir dans le bac B, où il forme fermeture hydraulique, un liquide qui n'est autre qu'une solution de bisulfite de soude, marquant 35° à l'aréomètre de Baumé. Peu à peu la quantité de sulfite produit augmentant, le niveau du liquide s'élève dans le bac B; lorsqu'il atteint le tuyau de plomb, celui-ci le laisse écouler dans le

deuxième bac B′, d'où un conduit en plomb le dirige vers les chaudières où doit avoir lieu sa concentration.

Mais avant de procéder à cette opération, on transforme en sulfite neutre le bisulfite que renferme la liqueur; pour cela on le sature par une quantité de sel de soude correspondant à la quantité de cristaux employés pour la préparation, puis on procède à la concentration. Celle-ci s'exécute dans des chaudières plates en tôle, chauffées directement, et variant dans leur capacité depuis un jusqu'à cinq hectolitres. On maintient le feu jusqu'à ce que le titre du liquide, qui au sortir de la colonne marquait 35°, se soit élevé jusqu'à 40°. On le verse alors dans de petites marmites en fonte, où on l'abandonne au refroidissement, de manière à obtenir la cristallisation du sulfite neutre de soude; ce sel, séparé de ses eaux-mères, qui sont ensuite soumises à une nouvelle concentration, est égoutté, puis embarillé pour être livré au commerce.

## IV. SULFITE ET BISULFITE DE CHAUX.

Les sulfites de chaux peuvent, comme les sulfites de soude, être préparés par voie humide, en dirigeant un courant de gaz acide sulfureux dans une série de touries renfermant un lait de chaux; mais le véritable procédé industriel est celui dont fait usage M. Kulhmann, et sur lequel nous n'aurons pas besoin de nous arrêter longtemps, par suite de l'extrême analogie qu'il présente avec la fabrication du chlorure de chaux solide.

Dans des caisses cloisonnées en bois, on place sur des tablettes de la chaux hydratée pulvérulente sur une épaisseur de quelques centimètres, puis on fait arriver dans ces caisses un courant d'acide sulfureux. Ce gaz est fourni par la combustion du soufre, déterminée par un courant d'air modéré. Au contact de la chaux, l'acide sulfureux se combine avec production de chaleur, aussi ne se forme-t-il ainsi généralement que du sulfite neutre de chaux, le bisulfite se décomposant par l'élévation de la température. D'ailleurs l'acide sulfureux ne séjourne pas longtemps au contact de la chaux, comme le chlore dans la fabrication du chlorure; l'excès en est entraîné par le courant d'air que nécessite la combustion du soufre; une partie notable du gaz se trouve donc perdue pour la production des sulfites; mais on l'utilise en dirigeant l'acide en excès dans la chambre de plomb où se fabrique l'acide sulfurique.

M. Melsens, à qui l'on doit d'importantes recherches sur l'em-

ploi du bisulfite de chaux pour la conservation de la pulpe de betterave, n'a pas fait connaître de méthode particulière pour la préparation de ce corps qui, du reste, ainsi que nous l'avons dit en commençant ce paragraphe, peut être aisément obtenu à l'état de solution, en dirigeant jusqu'à refus un courant d'acide sulfureux à travers un lait de chaux.

## V. HYPOSULFITE DE SOUDE.

Ce sel, assez rare jadis, mais auquel les opérations photographiques ont, depuis une vingtaine d'années, fourni un débouché important, peut prendre naissance dans plusieurs circonstances différentes, et principalement :

1° Lorsqu'on traite les sulfites, et notamment celui de soude, par un excès de soufre;

2° Lorsqu'on soumet un sulfure, et surtout un polysulfure, à l'action de l'acide sulfureux;

3° Enfin, lorsqu'on expose pendant longtemps les polysulfures à l'action de l'air.

Mais de ces trois méthodes de production, deux seulement donnent lieu à une fabrication industrielle.

La première, celle qui consiste à traiter le sulfite de soude par un excès de soufre, est d'une intelligence et d'une exécution trop faciles pour nous arrêter longtemps; nous la décrirons sommairement. C'est au sein de l'eau et sous l'action de la chaleur que s'exécute la réduction de l'acide sulfureux au moyen du soufre, réduction qu'il est facile de traduire par l'équation :

$$SO^2,NaO + S = S^2O^2,NaO.$$

Dans des chaudières en tôle, on verse une solution de sulfite de soude, et le cas le plus simple est celui où l'on prend dans ce but la solution de sulfite neutre que l'on obtient en saturant le bisulfite fourni par l'action directe de l'acide sulfureux sur les cristaux de soude. A cette solution, on ajoute de la fleur de soufre en excès, et l'on maintient le liquide à l'ébullition jusqu'à ce que le soufre paraisse ne plus se dissoudre. Pour 100 parties de cristaux de soude saturés par l'acide sulfureux, 12 à 15 parties de soufre sont nécessaires. Lorsque l'action est terminée, on filtre la solution sur des toiles pour séparer l'excès de soufre, puis on l'abandonne au refroidissement dans des marmites en fonte, où l'hyposulfite de soude formé ne tarde pas à se déposer en beaux cristaux.

La deuxième méthode employée pour la production de l'hyposulfite de soude repose sur l'action exercée par l'acide sulfureux sur les sulfures alcalins; elle présente d'assez grandes difficultés, que M. Gélis a su vaincre en lui donnant la sanction d'une pratique journalière. Cette méthode se propose surtout de demander, non plus au carbonate, mais au nitrate de soude, l'alcali nécessaire à la formation de l'hyposulfite; grâce à cet artifice, la fabrication de ce sel évite les variations que subissent les prix des sels de soude alcalins, et d'un autre côté se trouve également à l'abri de celles qui atteignent les nitrates, car tout l'acide nitrique de la matière première se retrouve à la fin de l'opération encore à l'état de nitrate. Voici la marche du travail :

On prend du sulfate de baryte pulvérisé, et, dans un four à réverbère, on le calcine à l'abri de l'air avec du charbon ; le sulfate se réduit et se transforme en une masse grise de sulfure de baryum. Celui-ci est lessivé, et la liqueur claire, concentrée à un point convenable, est additionnée de nitrate de soude en quantité équivalente; une double décomposition se produit alors d'après l'équation

$$BaS+NaO,AzO^5=NaS+BaO,AzO^5.$$

Le nitrate de baryte ainsi formé, dont la solubilité est très-faible, ne tarde pas à se déposer à l'état de cristaux, tandis que le sulfure de sodium déliquescent reste dans la liqueur. Lorsque, par des cristallisations successives, tout le sel de baryte s'est déposé, on évapore presqu'à siccité l'eau-mère surnageante, et l'on obtient une masse de sulfure de sodium à l'état solide. Celui-ci est introduit dans la colonne que nous avons décrite pour la fabrication du sulfite de soude, et traité par l'acide sulfureux exactement de la même façon que les cristaux de soude. Au contact de ce gaz, le soufre du sulfure s'oxyde d'après la réaction

$$2NaS+3SO^2=S+2(S^2O^2,NaO).$$

L'hyposulfite, au fur et à mesure qu'il se forme, se dissout dans la petite quantité d'eau que le sulfure renferme, et cette solution s'écoule dans le bac placé à la partie inférieure de la colonne. C'est là qu'on va le chercher pour le concentrer et l'amener à cristallisation.

Quant au nitrate de baryte obtenu dans la première réaction, il est livré directement au commerce, ou employé à la fabrication du sulfate et des différents sels barytiques.

## VI.—HYPOSULFITE DE CHAUX.

M. Kopp a récemment fait connaître une méthode qui permet de préparer le sulfure d'antimoine avec une coloration assez belle, pour mériter le nom de *vermillon d'antimoine*. Cette méthode est basée sur l'action réciproque de deux dissolutions, l'une de chlorure d'antimoine, l'autre d'hyposulfite de chaux, et nécessite par conséquent la préparation sur une grande échelle de ce dernier produit assez peu connu jusqu'alors. Du reste, c'est seulement à l'état de solution que celui-ci doit être employé, et c'est, par suite, à cet état seulement que M. Kopp s'est occupé de l'obtenir. La réaction dont il fait usage dans ce but, est celle qu'exerce l'acide sulfureux sur le polysulfure de calcium. L'opération est conduite de la manière suivante :

On prend de la chaux récemment éteinte, et, après l'avoir délayée dans l'eau, on fait bouillir le lait de chaux avec un excès de soufre. Lorsque la réaction est terminée, on filtre la solution qui est essentiellement formée de polysulfure mélangé d'une petite quantité d'oxysulfure. Cette solution est placée dans des cuves

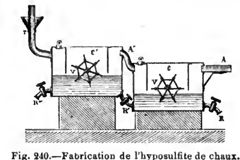



Fig. 240.—Fabrication de l'hyposulfite de chaux.

disposées en étages C,C', et communiquant par des tubes tels que A'. Dans chacune de ces cuves se trouvent des roues à palettes V, V' animées d'un mouvement continu, et qui projettent le liquide en pluie dans l'intérieur de l'appareil, de manière à présenter au gaz acide sulfureux qui arrive par le tube A, la plus grande surface possible. Des cloisons verticales contrarient le mouvement de ce gaz, de manière à rendre sa marche plus lente. Sous l'influence de l'acide sulfureux, une réaction identique à celle que nous venons de décrire pour la fabrication de l'hyposulfite de soude se produit et la liqueur se charge en hyposulfite de

chaux, en même temps que la température s'élève. De temps en temps, au moyen du robinet R, on essaye le liquide de la première cuve C; sitôt qu'une réaction légèrement acide s'y manifeste, on enlève ce liquide, et au moyen du robinet R' on fait écouler à sa place celui de la deuxième cuve C'; celui-ci est remplacé par une nouvelle solution de polysulfure introduite à la partie supérieure, et ainsi de suite.

L'hyposulfite de chaux, tel que l'exige la préparation du vermillon d'antimoine, doit être fabriqué avec le plus grand soin; il doit surtout être d'une neutralité parfaite.

## CHAPITRE VII.— ACIDE CHROMIQUE ET CHROMATES.

### I. DIFFÉRENTS EMPLOIS DE L'ACIDE CHROMIQUE DANS L'INDUSTRIE.

Le chrome, ainsi que l'apprennent les Notions de chimie, forme avec l'oxygène différents composés; parmi ceux-ci, deux seulement reçoivent des applications industrielles, l'un, le sesquioxyde de chrome $Cr^2O^3$, est recherché à cause de la belle couleur verte que revêtent quelques-uns de ses hydrates (voy. *Couleurs*, COU.); l'autre, qui, seul, doit nous occuper en ce moment, est l'acide chromique, $CrO^3$, susceptible de former avec certaines bases des composés fort importants au point de vue industriel.

Cet acide est rarement employé à l'état libre, mais l'industrie utilise fréquemment la précieuse propriété qu'il possède de communiquer une coloration rouge ou jaune orangé aux sels qu'il forme par son union avec les bases. Parmi les chromates auxquels il donne ainsi naissance, les plus importants sont le sel neutre et le sel acide à base de potasse. Ce sont eux, en effet, qui, par des doubles décompositions, donnent ensuite naissance aux chromates de plomb, de zinc, de baryte, etc., dont la peinture, l'impression sur tissus, la fabrication des papiers peints, etc., tirent journellement un si grand parti. En outre, les chromates de potasse sont employés directement pour obtenir divers effets de teinture.

Ainsi que le fait présumer cet énoncé, la fabrication des chromates de potasse est du domaine de la grande industrie, et mérite une étude spéciale; c'est d'elle, en effet, que nous allons nous

occuper. Quant aux autres chromates, insolubles pour la plupart, obtenus simplement par double décomposition, ils relèvent plutôt de cette industrie spéciale dont le but est la fabrication des couleurs. Nous négligerons donc leur étude, quant à présent, mais chacun d'eux trouvera naturellement sa place, lorsque nous décrirons en détail les procédés qu'emploie cette industrie. (Voy. *Couleurs*, COU.)

## II. FABRICATION DU CHROMATE NEUTRE DE POTASSE.

### ORIGINE ET THÉORIE DE LA FABRICATION.

Les minerais de chrome ne sont ni abondants ni nombreux; un seul d'entre eux se rencontre à la surface du globe en quantité assez notable pour servir de base à une fabrication industrielle; ce minerai, nommé fer chromé ou chromite de fer, improprement désigné quelquefois sous le nom de chromate de fer, est une combinaison de protoxyde de fer, FeO, et de sesquioxyde de chrome, $Cr^2O^3$. A côté de ces deux éléments essentiels se rencontrent à l'état de mélange différentes substances, parmi lesquelles prédominent toujours l'alumine et la silice. Trouvé, pour la première fois à Fréjus, dans le département du Var, à l'état de rognons disséminés dans une serpentine, le fer chromé a depuis été rencontré dans un assez grand nombre de localités. Les principaux gisements sont ceux de Baltimore, des îles Shetland, de Chetterwutz (États-Unis); on le trouve encore dans les monts Oural, en Sibérie, et, enfin, en grande abondance dans la Turquie d'Europe.

Le fer chromé se présente toujours en masses noires, d'une dureté et d'une compacité extrêmes; sa composition varie, nonseulement par suite de la gangue qui l'accompagne, mais encore, lorsqu'il est séparé de celle-ci, par suite de la quantité de substances étrangères auxquelles il se trouve associé; c'est ce que prouvent les analyses suivantes, exécutées sur des échantillons de différentes provenances :

| | BALTIMORE Thomson. | ILE SHETLAND Thomson. | SAINT-DOMINGUE Berthier. |
|---|---|---|---|
| Oxyde de chrome | 52,95 | 56 | 36 |
| Oxyde de fer | 30,44 | 31 | 37 |
| Alumine | 12,22 | 13 | 21,5 |
| Silice | ..... | .. | 5 |

La fabrication des chromates, au moyen de ce minerai, est basée sur l'oxydation de l'oxyde de chrome et sa transformation

en acide chromique : $Cr^2O^3 + O^3 = 2(CrO^3)$. Vauquelin, à qui est due la découverte du chrome, et qui, le premier, soumit à l'analyse les principaux minerais qui renferment ce métal, employait comme agent oxydant l'azotate de potasse. Mélangé au fer chromé, dans la proportion de 50 pour 100, et calciné pendant plusieurs heures, ce sel abandonnait une partie de son oxygène qui, se fixant alors en même temps que l'oxygène atmosphérique sur l'oxyde de chrome, le transformait en acide chromique. Cet acide, au moment même de sa mise en liberté, se combinait avec la potasse de l'azotate pour former un chromate alcalin, tandis que l'oxyde de fer se séparait à l'état insoluble; de telle sorte qu'il suffisait de lessiver convenablement le mélange solide pour obtenir une cristallisation de chromate neutre de potasse.

Ce procédé fut pendant longtemps, et sauf de légères modifications, suivi à l'exclusion de tout autre. Cependant il présentait de graves inconvénients; d'une part, en effet, sous l'influence de la chaleur, le mélange de fer chromé et d'azotate de potasse devient pâteux, liquide même, et dès lors, l'oxydation étant due partiellement à l'oxygène atmosphérique, il devient nécessaire de brasser continuellement la masse pour renouveler les surfaces, et amener au contact de l'air de nouvelles quantités de matière; d'une autre, la sole des fours, où s'accomplit la réaction, est assez rapidement attaquée par la potasse que produit la décomposition de l'azotate, et force à des réparations fréquentes et dispendieuses.

C'est d'une quinzaine d'années seulement que datent les premiers essais tentés dans le but de substituer à cette méthode de préparation un procédé plus économique. La première publication sur ce sujet fut faite, en 1846, par M. Allain. Dans un mémoire publié à cette époque [1], ce chimiste décrit un procédé nouveau que l'on peut, à juste raison, considérer comme le point de départ de celui que l'industrie emploie aujourd'hui : il est basé sur ce fait, que si l'on chauffe du fer chromé avec de la chaux sous l'influence d'un courant d'air, ou mieux d'oxygène, le minerai est attaqué à une température voisine du rouge blanc, et il y a formation de chromate de chaux; si à la chaux se trouve mélangée une certaine quantité de nitrate de potasse, le chromate de chaux peu soluble est remplacé par un chromate double de potasse et de chaux; de telle sorte, qu'après la calcination, il suffit de lessiver la masse pour obtenir une liqueur dont on précipite

[1] *Revue scientifique et industrielle*, n° 83. Novembre 1846.

la chaux à l'aide du carbonate de potasse. Au mélange ci-dessus, M. Allain conseillait d'ajouter du peroxyde de manganèse, susceptible de fournir, de concert avec le nitrate de potasse, l'oxygène nécessaire à l'oxydation du minerai.

Ce procédé indiquait, pour la préparation des chromates, une voie nouvelle; cependant il ne paraît pas, du moins à notre connaissance, avoir donné des résultats avantageux au point de vue pratique.

A peu près à la même époque, M. Jacquelain fit connaître[1] un procédé basé sur le même principe, c'est-à-dire sur l'oxydation du fer chromé au contact de la chaux, sous l'influence de l'oxygène atmosphérique et de la chaleur rouge. Ce procédé, plus simple que celui conseillé par M. Allain, consistait à calciner pendant neuf à dix heures, à la température du rouge vif, 90 kilogrammes de craie et 100 kilogram. de minerai. Le chromate de chaux ainsi formé, peu soluble, était ensuite transformé au moyen d'une certaine quantité d'acide sulfurique en bichromate de chaux soluble, et celui-ci, traité par le carbonate de potasse, donnait naissance à une solution de chromate neutre, susceptible soit d'être employé directement, soit d'être converti en chromates métalliques. Malgré l'économie que présentait ce procédé, économie qui l'avait fait adopter en Angleterre, M. Jacquelain fut bientôt conduit à le modifier, en associant la potasse à la chaux au moment même du mélange; sous l'influence de ces deux bases réunies, l'oxydation du minerai est plus profonde, plus complète, et par suite le rendement supérieur. C'est en somme, d'après ce principe, que se fabrique, en général, aujourd'hui le chromate de potasse. Nous devons ajouter cependant que MM. Delacretaz ont fait connaître, en 1854, une méthode différente consistant à attaquer le fer chromé au moyen d'un mélange de sel de soude et de chaux vive. Le chromate double de soude et de chaux ainsi formé est ensuite décomposé par le sulfate de soude si l'on veut obtenir le chromate de cette base, par le chlorure de potassium si l'on veut préparer les chromates de potasse.

### PULVÉRISATION DU MINERAI ET MÉLANGE DES MATIÈRES.

Le fer chromé, ainsi que nous l'avons déjà dit, est d'une extrême compacité; il faut donc, avant toutes choses, l'amener à un état de ténuité parfaite. Sans cette précaution, en effet, l'oxy-

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, 1847.

gène ne pouvant pénétrer jusqu'au centre des morceaux de minerai laisserait ceux-ci à leur état primitif, sans les modifier. D'un autre côté, ce minerai est aussi dur que compacte, et dès lors on doit apporter beaucoup de soin à la pulvérisation. Cette opération s'exécute d'abord dans des bocards en fonte, puis sous une meule verticale; lorsque, par ce moyen, le minerai se trouve amené à l'état de poudre grossière, il est introduit sous des meules horizontales qui le réduisent en poudre aussi ténue que possible. Cette poudre passe ensuite dans une trémie munie d'une toile métallique très-fine; on sépare ainsi le minerai fin de celui qui doit subir encore l'action des meules; celui-ci est rejeté, par la trémie elle-même, dans un récipient d'où on le prend pour le passer de nouveau sous les meules avec du minerai neuf.

Ainsi réduit en poudre impalpable, le fer chromé est mélangé avec la chaux qui doit faciliter son oxydation, et la potasse qui doit plus tard saturer l'acide chromique au fur et à mesure de sa formation. Le mélange de ces matières se fait dans les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Carbonate de potasse.............. | 100 kilogr. |
| Chaux vive...................... | 300 — |
| Minerai en poudre................ | 300 — |

Pour mélanger ces substances, on commence par étendre la chaux bien cuite sur le sol d'un hangar couvert, puis on l'éteint soigneusement, en employant pour cela soit des liqueurs faibles de chromate de potasse, soit de l'eau; après cette opération, la chaux doit se trouver en poussière fine. On l'arrose avec la solution de carbonate de potasse que l'on a préparée à l'avance, puis on étend, aussi également que possible, le minerai en poudre à la surface du mélange; celui-ci est remué alors à l'aide de pelles et de râbles, jusqu'à ce qu'il présente un aspect bien homogène; en cet état, il est prêt à être calciné.

### CALCINATION ET OXYDATION.

Cette opération s'exécute dans un four à réverbère, dont la voûte ne doit pas être très-élevée. La sole de ce four est formée de briques réfractaires posées sur champ; un autel sépare la cuvette du foyer, et deux portes en tôle, ménagées à la partie antérieure, servent à l'enfournement et au défournement de la matière. Près du four sont disposées en cascade des chaudières évaporatoires qu'échauffe la chaleur perdue émanant d'un carneau qui se termine à la cheminée d'appel.

Le mélange pulvérulent, apporté près des portes du four, est lancé vivement dans l'intérieur et étendu aussi également que possible sur une épaisseur de 3 ou 4 centim. au moyen de ringards. La flamme du foyer, entretenue par un vif courant d'air,

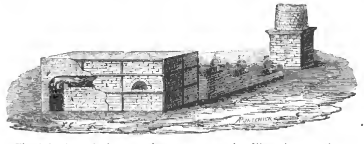


Fig. 241.—Four à chromate de potasse avec chaudières évaporatoires, utilisant la chaleur perdue.

maintenue aussi oxydante que possible, vient lécher la surface du mélange, et porte bientôt sa masse ainsi que les parois du four à la température du rouge blanc. Sous l'influence de cette chaleur élevée, au contact de la chaux, l'oxyde de chrome se transforme en acide chromique, et celui-ci, saturant immédiatement la potasse du carbonate, donne naissance à du chromate de potasse qui, entrant en fusion, communique au mélange un aspect de plus en plus pâteux. Si l'opération est bien conduite, trois heures, quatre au plus doivent suffire pour la terminer. Il est, du reste, facile de reconnaître que ce point est atteint; à ce moment, en effet, la matière prend un aspect franchement pâteux, et si l'on en retire du four un petit échantillon, on voit celui-ci acquérir par le refroidissement une belle couleur d'un vert foncé. Ce résultat une fois obtenu, on défourne au moyen de râbles en fer la matière, dont il ne reste plus qu'à extraire par dissolution le chromate neutre de potasse formé.

### LESSIVAGE ET CRISTALLISATION.

Lorsque la matière retirée du four est convenablement refroidie, on la broie d'une façon grossière, puis on la porte dans des cuves en bois ou en fer, garnies d'un double fond percé d'une multitude de trous, sur ce double fond, on a préalablement eu soin d'étendre une grosse toile destinée à servir de filtre. Ces cuves, dont les dimensions varient nécessairement avec l'importance du travail, sont remplies de matière concassée jusqu'aux

trois quarts de leur hauteur, puis on y fait arriver de l'eau qui, en traversant la masse que la cuve renferme, dissout rapidement le chromate de potasse neutre dont la solubilité est considérable. Un robinet, placé à la partie inférieure des cuves, permet de recueillir la solution ainsi obtenue. Après un contact suffisant, les premières eaux retirées des cuves marquent 30° à 32°; elles sont recueillies pour être soumises à l'évaporation et à la cristallisation, tandis que l'on introduit dans les cuves de nouvelles quantités d'eau qui fournissent des liquides plus faibles. Ce traitement est répété quatre ou cinq fois, et les dernières eaux, dont la concentration serait trop dispendieuse, sont employées, ainsi que nous l'avons vu, pour l'extinction de la chaux introduite dans le mélange.

La concentration de ces liqueurs, chargées en chromate neutre de potasse, s'opère habituellement dans des chaudières profondes, chauffées à feu nu; mais la disposition suivante, due à M. Le Bouteillier, fournit des résultats supérieurs au point de vue économique. Cette disposition, que représente la figure 241, a pour but d'utiliser la chaleur perdue du four à calcination. Dans ce système, l'évaporation a lieu dans une série de trois chaudières plates en tôle $c, c', c''$, disposées en gradins et communiquant de l'une à l'autre au moyen de syphons $s$, $s'$, $s''$. Sous ces chaudières circulent des carneaux qui conduisent à la cheminée H les produits de la combustion, dont la température élevée doit les échauffer. Ces carneaux, d'ailleurs, sont munis de registres disposés d'une façon telle qu'on puisse faire passer les gaz chauds à volonté sous les trois chaudières à la fois, ou sous l'une quelconque d'entre elles à l'exclusion des autres.

Dans la chaudière la plus basse $c''$ de la cascade, on porte les premières eaux marquant en général de 25° à 32°; dans la deuxième $c'$, les secondes liqueurs marquant de 15° à 25°, et, enfin, dans la chaudière $c$ la plus rapprochée du four, on introduit les liqueurs les plus faibles. La concentration est poussée jusqu'à ce que la solution en $c''$ marque 32°; lorsque ce point est atteint, cette solution est conduite dans une chaudière intérieurement garnie de plomb que traverse un serpentin de vapeur; là on achève la concentration, et l'on atteint rapidement 36°; à ce moment, on laisse écouler la solution dans des bacs en bois doublés de plomb, où le chromate neutre de potasse se dépose sous la forme de beaux cristaux d'un jaune citron. En même temps que s'achève la concentration de ces liqueurs, on a soin de lais-

ser écouler dans la chaudière $c''$ le liquide de la chaudière $c'$, que vient ensuite remplir celui de la chaudière $c$, qui titre alors 15° à 25°.

## III. FABRICATION DU BICHROMATE DE POTASSE.

Ce n'est pas, en général, à l'état de chromate neutre de potasse que le produit des opérations précédentes est livré au commerce; le bichromate de potasse est préféré, et cette préférence est facile à comprendre, puisque ce sel renferme deux fois plus d'acide chromique que le chromate neutre et que sa cristallisation facile rend plus certaine la purification du produit. Le sel neutre ne sert donc le plus habituellement que d'intermédiaire pour la fabrication du bichromate.

Lorsqu'on veut opérer la transformation du sel neutre en sel acide, au lieu d'abandonner à la cristallisation les eaux marquant 36°, dont nous parlions tout à l'heure, on leur ajoute par petites quantités, et avec beaucoup de précautions, 6 pour 100 en poids d'acide sulfurique à 66°. Chaque addition d'acide échauffe les liqueurs, et avant d'en faire une nouvelle, il faut avoir soin d'attendre que le mélange de la quantité précédente avec le liquide soit complet. Au fur et à mesure que les quantités d'acide ajouté augmentent, le liquide fonce en couleur; de jaune, il devient rouge par suite de la saturation de la moitié de la potasse, et de la transformation du chromate neutre en chromate acide; lorsque l'addition de l'acide est complète, les liqueurs sont conduites dans des bacs communiquant avec la chaudière en plomb, où se sont accomplies les opérations précédentes. Ces bacs sont disposés dans une chambre spécialement destinée à la cristallisation.

Aussitôt que l'un des cristallisoirs est rempli, on le recouvre immédiatement d'un couvercle, et l'on garnit le tout de grosses toiles de manière à opérer le refroidissement de la manière la plus lente possible. Quatre ou cinq jours, tout au plus, sont nécessaires pour que les parois se recouvrent de beaux cristaux rouges et limpides de bichromate de potasse. La cristallisation étant terminée, on enlève les eaux-mères au moyen d'une bonde de fond, on les détache des parois, on les laisse sécher à l'air, puis on les embarille pour les livrer au commerce.

AIMÉ GIRARD.

# ACIDES ORGANIQUES

## CHAPITRE I. — ACIDE ACÉTIQUE ET ACÉTATES.

### I. DIFFÉRENTES SOURCES D'ACIDE ACÉTIQUE.

Un grand nombre de substances organiques soit végétales, soit animales subissent, lorsqu'elles se trouvent soumises à l'action de l'air, dans des conditions de température déterminées, des décompositions successives que la chimie désigne sous le nom de fermentations. Ces phénomènes, remarquables tant par leur complexité que par la nature des composés auxquels ils donnent naissance, ne doivent point nous arrêter ici, quant à leur ensemble; cette étude trouvera naturellement sa place à l'occasion du plus important d'entre eux: la fermentation alcoolique (Voy. *Fermentation,* FER). Cependant ils jouent dans la production des corps qui nous occupent en ce moment un rôle essentiel. En effet, parmi les produits qu'ils engendrent, l'acide acétique, c'est-à-dire le principe actif des vinaigres, se présente comme le plus important au point de vue industriel, après l'alcool dont il dérive; et même, jusqu'au commencement de ce siècle, ce fut à la fermentation seule que les arts firent appel pour la production de cet acide.

D'un autre côté, ces mêmes substances organiques, lorsqu'on les soumet à la calcination à l'abri de l'air, laissent dégager un grand nombre de produits volatils à réaction acide que l'ancienne chimie désignait sous les noms d'acide *pyroligneux*, lorsque la substance soumise à l'action du feu était le bois ; *pyromuqueux*, lorsqu'elle était formée par des mucilages ; *pyrotartareux*, lorsqu'ils étaient obtenus par la calcination du tartre ; *zoonique*, lorsqu'ils étaient produits par la distillation de la chair musculaire, etc., et dont la chimie moderne a démontré l'identité avec l'acide acétique.

De ces deux réactions principales, la fermentation d'une part, la calcination d'une autre, résultent deux classes différentes de méthodes : dans la première viennent se ranger toutes celles dont le but est de soumettre à l'action simultanée de l'air,

de la chaleur et d'un ferment spécial des liquides alcooliques qui, s'oxydant aux dépens de l'air atmosphérique, se transforment en acide acétique plus ou moins concentré, plus ou moins pur; ces méthodes varient tant par la grandeur et la forme des appareils qu'elles emploient, que par la nature même des liqueurs soumises à l'oxydation. Parmi celles-ci, les principales sont les vins rouges et blancs, l'alcool, l'eau-de-vie de grains et de pommes de terre, la bière, le cidre, le poiré, etc.; le sucre, la mélasse, le glucose, quelques fruits sucrés, transformés préalablement en alcool, servent aussi à cette importante fabrication.

Les méthodes réunies dans la deuxième classe offrent entre elles de moindres différences; la seule substance généralement soumise à la distillation est le bois; les diverses essences, il est vrai, donnent des résultats inégaux, mais le principe et la marche des opérations sont sensiblement les mêmes; la forme des appareils employés à la fabrication varie seule.

Parmi ces diverses méthodes, les premières servent surtout à préparer les vinaigres comestibles et ne sont plus qu'exceptionnellement employées à préparer l'acide acétique pour la fabrication des acétates; l'acide produit par la distillation du bois, l'acide *pyroligneux,* comme on le désigne encore tant qu'il n'a pas été purifié, est presque exclusivement réservé à cette industrie.

Nous examinerons successivement ces diverses méthodes dans tous leurs détails, et nous établirons ensuite quelles applications l'acide acétique, ainsi produit, reçoit dans la fabrication des principaux acétates.

Mais avant d'aborder cette étude, nous rappellerons d'abord qu'en Allemagne des tentatives sérieuses ont été faites, sans succès, dans le but de rendre industrielle l'oxydation de l'alcool au moyen du noir de platine (Voy. Introduction, *Notions de chimie,* p. 236). Sous une vaste cage en verre, on plaçait sur des tablettes une série nombreuse de capsules en porcelaine ou en terre vernie à moitié remplies d'alcool. Dans chacun de ces vases, élevée sur un trépied, se trouvait une capsule plus petite, ou simplement un verre de montre renfermant du noir de platine. Cet appareil était autant que possible disposé à la lumière du soleil; en outre des tuyaux de vapeur pénétraient dans l'intérieur de manière à élever la température; sous ces influences, une partie de l'alcool se volatilisait, s'oxydait au contact du platine, et l'acide acétique formé, ruisselant bientôt sur les parois de la chambre venait se condenser sur le sol où des dispositions convenables étaient prises pour le

recueillir. Un système régulier de ventilation permettait de remplacer l'air dont l'oxygène avait été absorbé par l'alcool dans sa transformation. Mais, on le conçoit aisément, la perte d'acide acétique causée par la ventilation, la quantité considérable de platine qu'il fallait fréquemment revivifier et le prix élevé de cette substance ont dû empêcher ce procédé de devenir réellement industriel ; nous ne faisons donc que l'indiquer.

## II. VINAIGRES COMESTIBLES.

### VINAIGRE DE VIN, DIT D'ORLÉANS.

C'est un fait généralement bien connu que le vin, lorsqu'on l'abandonne quelque temps dans un vase ouvert à l'action de l'air, s'aigrit et se transforme en vinaigre, c'est-à-dire en acide acétique étendu. Cette transformation qui, surtout dans les climats chauds s'accomplit d'elle-même, sans que la volonté de l'homme intervienne, est connue depuis les temps les plus reculés; elle est d'ailleurs facile à interpréter au point de vue chimique. Il suffit, en effet, de recueillir les gaz que laisse dégager le vin en fermentation pour reconnaître que ceux-ci ne sont formés que d'acide carbonique et d'azote. L'air, au contact de l'alcool que le vin renferme, a perdu son oxygène, et celui-ci est venu se fixer sur ce corps pour le transformer en acide acétique et en eau, d'après la réaction.

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2.$$

Mais il n'en serait pas de même si le vin venait à être remplacé par une simple solution d'alcool dans l'eau. La pratique journalière l'apprend, un flacon d'eau-de-vie ou d'alcool faible peut rester longtemps débouché sans qu'aucun produit acide s'y manifeste.

Dans l'acétification du vin, on voit donc intervenir d'autres éléments que l'air et l'alcool; ces éléments sont ceux qui, dérivés de la nature vivante, portent le nom de ferments; contenus naturellement dans le vin, qui paraît les emprunter aux râfles du raisin, ils ne se retrouvent plus dans les liquides qui, comme l'eau-de-vie ou l'alcool, ont subi la distillation. D'ailleurs cette acétification se produit avec une rapidité extrêmement variable suivant la température, et l'expérience apprend que, lente par les temps froids, elle marche au contraire avec une extrême rapidité lorsqu'à l'action de l'air vient s'ajouter celle de la chaleur.

De là dérivent certaines conditions indispensables à la réalisa-

tion d'une acétification rapide et complète : le liquide alcoolique doit renfermer un ferment convenable ; il doit être exposé à l'action de l'air sur une grande surface, enfin la température à laquelle il est soumis doit être convenablement élevée. Trois méthodes sont employées aujourd'hui pour réaliser ces conditions ; la première, pratiquée dès longtemps et sur une vaste échelle à Orléans, est la plus industrielle, et le vinaigre qu'elle produit, quel que soit le lieu de sa fabrication, est connu dans le commerce sous le nom de cette ville ; la seconde, due à Boerhaave, est encore quelquefois employée en Hollande, et en France sur les bords du Rhin ; enfin une dernière, remarquable par sa simplicité est, dans un grand nombre de localités, utilisée par les ménages pour la préparation du vinaigre destiné à leur consommation.

1° *Méthode pratiquée à Orléans.*—Les appareils destinés à l'acétification du vin sont placés, en général, dans de vastes celliers, à murs épais, construits en briques et exposés autant que possible aux rayons du soleil. Dans les murs sont pratiquées des ouvertures ou soupiraux de dimensions moyennes que l'on peut facilement ouvrir ou fermer. Le but de ces dispositions est d'empêcher la déperdition de la chaleur intérieure et de profiter de celle fournie par le soleil lui-même.

Une des conditions essentielles de réussite est le maintien d'une température assez élevée et surtout uniforme. Les Traités de chimie indiquent, en général, la température de 25° comme la plus convenable ; cependant les vinaigriers préfèrent souvent l'élever jusqu'à 30°, mais ils ont soin de ne pas dépasser ce point. Pour obtenir ce résultat, chaque cellier renferme le plus souvent un poêle en fonte disposé à l'une des extrémités, et dont le tuyau parcourt toute la pièce ; mais cette disposition est loin d'être avantageuse ; il est, en effet, impossible d'éviter que les appareils placés près du poêle ne subissent une température plus élevée que ceux placés à l'extrémité opposée. Aussi quelques *vinaigreries* perfectionnées ont-elles adopté un système beaucoup plus avantageux. Au poêle dont nous venons de parler sont substitués des thermosiphons, appareils à circulation d'eau chaude qui distribuent aisément dans toute la pièce une température égale.

C'est dans une série de tonneaux solides et fortement cerclés que s'effectue la transformation du vin en vinaigre ; ces tonneaux, qu'on désigne sous le nom de *mères* et qui mesurent, en général, 230 litres, sont disposés horizontalement les uns à côté des autres sur des chantiers en bois. Les chantiers qui supportent la première

série sont eux-mêmes soutenus par des piliers en maçonnerie de 30 centimètres de hauteur environ qui les éloignent du sol. Sur la première rangée de tonneaux, et séparée par des solives légères, s'étend une deuxième rangée; sur celle-ci, une troisième; enfin une quatrième termine la série. Sur le fond antérieur de chaque tonneau sont percés deux trous : l'un, de six centimètres de diamètre environ, sert à introduire le vin au moyen d'un entonnoir, et à retirer le vinaigre formé au moyen d'un siphon; l'autre, beaucoup plus petit, sert à donner aux gaz une libre sortie lorsque l'on remplit partiellement le tonneau.

Les vins destinés à l'acétification peuvent être indifféremment blancs ou rouges, mais ils doivent toujours être parfaitement clairs. Pour parvenir à ce dernier résultat, on prend la précaution de les filtrer lorsqu'ils présentent le plus léger trouble; cette filtration s'opère dans des tonneaux remplis de copeaux de hêtre bien tassés. Ils ne donnent pas, d'ailleurs, les mêmes résultats suivant leur âge ou leur richesse en alcool; les vins les meilleurs sont ceux qui ont déjà au moins une année; les vins plus récents, renfermant encore une certaine proportion de sucre non transformé en alcool, sont plus longs à acidifier. Les vins trop riches en alcool sont d'un travail difficile; aussi prend-on d'abord la précaution de les étendre soit avec de l'eau, soit avec des vins faibles jusqu'à ce qu'ils ne contiennent pas plus de 10 pour 100 d'alcool en volume; les vins trop étendus au contraire s'acidifient assez vite, mais donnent des vinaigres trop faibles.

Quoi qu'il en soit, le vin ayant été convenablement préparé par les opérations précédentes, on l'introduit dans les tonneaux; mais il n'est pas indifférent d'employer un tonneau neuf ou un tonneau ancien; dans le premier cas, le tonneau doit avoir été rempli préalablement de bon vinaigre chaud qu'on y a laissé séjourner quelque temps et dont, au moment de mettre l'appareil en travail, on soutire une portion telle qu'il ne soit plus rempli de ce liquide qu'au tiers de sa capacité; dans le second cas, on se contente de remplir le tonneau de bon vinaigre jusqu'à la même hauteur; dans l'un et l'autre, c'est cette première quantité de liquide qui sert de point de départ à toute l'opération; c'est elle qui, à proprement parler, mérite le nom de *mère de vinaigre*. Lorsque le tonneau est ainsi rempli, on y verse, au moyen d'un entonnoir placé dans le trou nommé l'*œil*, 10 litres de vin; puis on laisse le tout huit jours en repos, en ayant soin de maintenir l'atelier à la température de 30° C. Au bout des huit jours, on ajoute

10 nouveaux litres de vin; puis, au même intervalle, on renouvelle deux fois encore cette addition de 10 litres de vin. Peu à peu l'alcool que celui-ci renferme s'oxyde aux dépens de l'air et se transforme en vinaigre qui vient s'ajouter à celui que le tonneau contient déjà; huit jours après la dernière addition, la réaction est terminée; on siphonne alors et l'on retire du tonneau 40 litres de vinaigre; puis on recommence l'addition du vin 10 litres par 10 litres, en répétant tous les huit jours cette opération, jusqu'à ce qu'au bout d'un mois on siphonne de nouveau 40 litres de vinaigre, et ainsi de suite.

Au sortir du tonneau, si le vinaigre obtenu est clair et limpide, il est prêt à être mis en fût et livré au commerce; sinon il doit être filtré de la même façon que l'a été le vin au commencement des opérations, dans un tonneau rempli de copeaux de hêtre.

Dans la méthode que nous venons de décrire, il est souvent important de reconnaître l'état de l'opération; il existe, en effet, outre les causes que nous avons signalées, un certain nombre de cas, assez mal définis d'ailleurs, dans lesquels l'acétification marche mal; les tonneaux qui se comportent ainsi sont désignés sous le nom de *paresseux;* pour juger si l'oxydation marche bien, si, d'après l'expression technique, la *mère travaille*, les vinaigriers ont pour coutume de plonger dans le tonneau un bâton légèrement recourbé à l'extrémité; si, en le sortant du liquide, ils le voient chargé d'une écume blanchâtre, qu'ils appellent *fleur de vinaigre*, ils jugent que tout est bien; mais si cette écume est rouge et peu abondante, l'opération est en souffrance, et il faut alors ou bien élever la température ou mieux ajouter au liquide une certaine quantité de bon et fort vinaigre qui ne tarde pas à corriger ce défaut.

Les tonneaux employés à l'acétification du vin peuvent servir pendant un temps très-long; on en a vu durer vingt-cinq ans; mais, en général, il faut, au bout de quelques années, les défoncer pour enlever le tartre dont ils sont incrustés; cependant, même après cette opération, s'ils sont bien réparés, ils peuvent rentrer en travail, et en général, ils sont d'autant meilleurs qu'ils servent depuis plus longtemps.

2° *Méthode de Boerhaave.*—Peu usitée aujourd'hui, cette méthode est néanmoins susceptible de fournir du vinaigre d'excellente qualité. Elle est pratiquée de la manière suivante: l'un à côté de l'autre sont placés verticalement deux foudres ou grandes futailles de 3 mètres de hauteur environ sur 1 mètre de diamètre; à 35 cen-

timètres du fond de chacun d'eux se trouve un double fond en bois percé de trous; sur celui-ci on accumule d'abord des sarments de vigne, de petites branches de saule, etc., puis on achève de remplir avec l'amas de râfles et de pellicules de raisin qui constitue le chapeau de la vendange et auquel on ajoute des brindilles de bois. A la partie inférieure de chaque foudre se trouve une cannelle en bois. Le premier de ces fûts est d'abord rempli de bon vin; puis, dans le deuxième, on verse du même liquide jusqu'à ce qu'il soit à moitié plein. Cela fait, on les abandonne tous deux dans un cellier où la température est maintenue soigneusement à 30° environ. D'ailleurs, les fonds supérieurs de l'un et de l'autre ont été enlevés de manière à laisser à l'air un libre accès. Au bout de vingt-quatre heures, on soutire la moitié du vin contenu dans le premier foudre et on la verse dans le deuxième, de manière à remplir celui-ci; vingt-quatre heures après, on exécute l'opération inverse, et ainsi de suite. Grâce à cette manœuvre, chaque foudre est tous les deux jours plein, tous les deux jours à moitié vide ; de cette façon les surfaces offertes à l'action de l'air se renouvellent fréquemment, et par suite l'acétification ne tarde pas à se produire. En général, si la température est convenable, au bout de quatre ou cinq jours, un dégagement de gaz commence à se produire dans le liquide, et la marche de la réaction est manifeste ; quelques semaines suffisent, en général, pour la terminer et même, si le soutirage des foudres est fait plus fréquemment, toutes les douze heures, par exemple, si la température est élevée jusqu'à 33° ou 35°, la transformation du vin en vinaigre est complète au bout de quinze jours. D'ailleurs, la fin de l'opération est facile à reconnaître, le dégagement de gaz cesse de lui-même au sein du liquide, et la température de celui-ci s'abaisse notablement.

Le vinaigre ainsi obtenu est, en général, de bonne qualité, très-clair, et peut être de suite soutiré et livré au commerce.

3° *Méthode suivie dans les ménages.* — Dans les climats chauds, il est plus facile d'obtenir du vinaigre que de conserver le vin à son état normal; aussi, dans ces climats, le commerce de cette denrée est-il à peu près nul; chaque ménage fabrique lui-même le vinaigre dont il a besoin; dans ce but, on emploie un tonneau qui, une première fois, a été mouillé et rempli avec du vinaigre de bonne qualité. Au fur et à mesure que, par une cannelle placée près du fond inférieur, on enlève de ce tonneau une certaine quantité du vinaigre qu'il renferme, on ajoute par la partie supérieure une quantité de vin équivalente, puis on recouvre le tout d'un cou-

vercle mobile et non hermétique. L'acétification du vin ajouté se produit alors aux dépens de l'oxygène atmosphérique, et, la réaction s'accomplissant avec rapidité par suite de la grande masse d'acide acétique que le tonneau contient déjà, le liquide reste toujours sensiblement homogène et se trouve toujours prêt pour la consommation.

### VINAIGRE DE BIÈRE, DE CIDRE, DE POIRÉ, DE LIE, ETC.

Toutes les liqueurs spiritueuses naturelles, c'est-à-dire n'ayant pas subi la distillation, sont susceptibles de se transformer d'elles-mêmes en acide acétique. Aussi ne doit-on pas être étonné de voir la bière, le cidre, le poiré, tous ces succédanés du vin employés à la production du vinaigre; mais, en général, ces liquides ne donnent pas lieu à de grandes fabrications. La bière seule est dans ce cas; mais par suite d'une anomalie, le vinaigre qu'elle produit est généralement désigné sous le nom de vinaigre de malt. Très-employé en Allemagne et surtout en Angleterre, ce vinaigre constitue la base d'une industrie très-importante; aussi, loin de la passer sous silence, lui consacrerons-nous un paragraphe spécial.

L'acétification du poiré, du cidre et des boissons analogues, est des plus simples; elle peut être effectuée par l'une quelconque des trois méthodes que nous venons de décrire pour la préparation du vinaigre de vin; mais les produits ainsi obtenus, plus chargés que celui-ci en matières extractives, demandent plus de soins pour leur clarification. D'ailleurs, ils conservent toujours un goût peu agréable.

Dans les grandes villes comme Paris, où les magasins des négociants en vins se trouvent rapprochés les uns des autres, il existe une fabrication de vinaigre absolument identique à celle que nous venons de décrire. Cette industrie utilise les lies de vin restées au fond des tonneaux soumis au soutirage. Tous ces liquides réunis soigneusement, filtrés sur des copeaux où se fixent les matières mucilagineuses et solides qu'ils contiennent, sont ensuite étendus d'eau ou concentrés par une addition d'alcool jusqu'à ce qu'ils contiennent 10 pour 100 environ de cette substance en volumes. Ils sont ensuite soumis à l'acétification, soit par l'une des méthodes que nous venons de décrire, soit par la méthode de vinaigrerie rapide si répandue aujourd'hui pour l'acétification de l'alcool.

### VINAIGRE DE MALT OU DE BIÈRE.

On désigne sous le nom de *malt*, ou d'*orge maltée*, l'orge dans

laquelle la germination a développé une certaine quantité de diastase. Lorsque, par l'apparition de la *gemmule* sur le grain, on juge que la diastase formée suffit pour saccharifier tout l'amidon que le grain renferme, celui-ci est soumis à une forte dessiccation qui arrête son développement. Traité ensuite par l'eau à différentes températures, ce grain est profondément modifié; l'amidon qu'il renferme se convertit sous l'influence de la diastase, en dextrine d'abord puis en glucose; les liqueurs ainsi obtenues ou *brassées*, suivant l'expression technique, additionnées de houblon, puis soumises à la fermentation, donnent naissance à un liquide alcoolique qui n'est autre que la bière. (Voy. *Fermentation*, *Bière*, FER.)

Ce sont, à peu de choses près, ces mêmes liqueurs qui, abandonnées ensuite à l'action oxydante de l'air, donnent naissance au vinaigre désigné sous le nom de vinaigre de malt. Entre elles et la bière proprement dite, il n'est d'autre différence que l'absence du houblon dont l'emploi serait inutile sinon nuisible au but que l'on se propose dans l'acétification. En Angleterre, le malt, ou mieux la bière sans houblon est à peu près la seule substance employée à la fabrication du vinaigre. Celle-ci est, en général, conduite de la manière suivante :

Elle comprend en réalité deux phases bien distinctes, la préparation du liquide fermenté ou bière, et la transformation de celle-ci en vinaigre.

1° *Fabrication de la liqueur fermentée.* Le malt, après avoir été bien desséché, est broyé sous des meules et passé entre des rouleaux de fonte qui le réduisent en fragments ; ainsi concassé, il est soumis à l'opération du brassage ; celle-ci s'exécute dans de vastes cuves au milieu desquelles se meut un agitateur à palettes; là il est traité de la manière suivante : sur 200 litres environ de malt concassé, on ajoute 180 litres d'eau préalablement portée à la température de 70° C. On agite fortement le tout, puis on laisse reposer jusqu'à ce que la matière solide se soit déposée. La théorie de cette première opération est facile à saisir ; sous l'influence de l'eau à 70°, l'amidon se gonfle, s'hydrate et par suite devient apte à subir l'action de la diastase ; dès lors il se transforme partiellement en glucose qui se dissout dans l'eau ; après quelques heures de repos, cette eau est soutirée, et sur le résidu solide, on ajoute de nouveau 180 litres d'eau, plus chaude cette fois et portée à 80 ou 85° ; après un repos de trois ou quatre heures et un nouveau soutirage, cette deuxième eau est remplacée par une troi-

sième, dont la température doit être celle de l'ébullition. Lorsque cette dernière eau a séjourné au contact du résidu solide pendant quelque temps, le brassage est terminé. Grâce à ces additions successives d'eau portée à des températures de plus en plus élevées, additions qui, au total, ne doivent point dépasser 450 litres, tout l'amidon a été modifié par la diastase, transformé en dextrine d'abord, puis en glucose qui se dissout, en même temps que diverses matières extractives.

Au sortir des cuves de brassage, le liquide obtenu, le moût, comme on le nomme alors, est soumis à un refroidissement rapide; dans ce but, on le fait habituellement couler sous une faible épaisseur sur des aires d'une étendue considérable; mais depuis quelque temps, certaines usines ont adopté, pour obtenir ce refroidissement, un procédé beaucoup plus rapide et qui consiste dans l'emploi de cuves rectangulaires allongées, dans lesquelles le moût s'écoule dans un sens, tandis que, dans le sens contraire, un courant d'eau froide circule rapidement au moyen de tuyaux qui traversent le liquide sucré.

Lorsque, par l'un ou l'autre de ces moyens, le moût est refroidi à 30°, on le mélange avec 20 litres environ de levure de bière, et on l'abandonne à lui-même. Au bout de trente à quarante-huit heures, la fermentation, c'est-à-dire la transformation du glucose en alcool est assez avancée pour qu'on puisse porter le liquide à la vinaigrerie.

2° *Transformation en vinaigre.* — Les appareils dans lesquels s'exécute cette transformation sont simplement des tonneaux disposés tantôt en plein air, tantôt dans des ateliers chauffés à 35° ou même à 40°. Dans l'un et l'autre cas, ces tonneaux sont posés horizontalement; sur chacun de leurs fonds se trouve percé un trou de quelques centimètres de diamètre servant au renouvellement de l'air.

Si l'opération doit avoir lieu au dehors, les tonneaux sont rangés par lignes parallèles, sur des piles en briques et des chantiers qui les éloignent à 40 cent. du sol; entre les lignes circulent des conduits qui vont se terminer dans l'intérieur même de la brasserie, sous les cuves de fermentation; sur ces conduits peuvent se visser d'autres tuyaux flexibles en toile, au moyen desquels on conduit le liquide fermenté dans tous les tonneaux. Ceux-ci sont remplis aux deux tiers environ, puis abandonnés à l'action de l'air. Sur la bonde de chacun d'eux, on place, la nuit ou lorsque le temps est mauvais, une tuile destinée à garantir le liquide inté-

rieur. L'acétification est plus ou moins lente à se produire, suivant la température ; commencée au printemps, elle exige, en général, trois mois pour être complète. Lorsque ce point est atteint, le vinaigre est siphonné et réuni dans de grandes cuves pour être soumis à la clarification.

Le travail, dans les ateliers chauffés, est conduit exactement de la même façon ; seulement on peut, comme dans le procédé suivi à Orléans, disposer plusieurs rangées de tonneaux les unes au-dessus des autres. La transformation de l'alcool en vinaigre est, on le comprend, beaucoup plus rapide ; cependant ce procédé ne paraît pas présenter sur le premier des avantages décisifs, car l'un et l'autre sont indistinctement employés par les vinaigreries anglaises.

La clarification du vinaigre de malt exige les plus grandes précautions ; en effet, la liqueur qui lui donne naissance entraîne avec elle une grande quantité de matières extractives dont il faut, autant que possible, le débarrasser. Cette clarification s'opère en filtrant le liquide dans de vastes tonnes dans lesquelles on a accumulé des copeaux, de la paille, de la sciure de bois, etc., et mieux encore, des râfles et des pellicules de raisins ; après cette dernière opération, le vinaigre est clair, limpide et prêt à être employé.

#### VINAIGRERIE RAPIDE.

Les méthodes que nous venons de décrire présentent toutes ce grave inconvénient qu'elles exigent pour la transformation de l'alcool en vinaigre plusieurs semaines, quelquefois même plusieurs mois. Partant de cette idée que la rapidité de l'acétification devait être en raison directe de la surface présentée à l'action de l'oxygène atmosphérique, M. Schuzenbach a imaginé une méthode qui permet de transformer en vingt-quatre ou quarante-huit heures au plus de grandes quantités d'alcool en vinaigre. Pratiquée d'une manière presqu'exclusive en Allemagne, où elle sert à l'acétification des alcools de grains et de pommes de terre, cette méthode, que l'on a désignée sous le nom de *vinaigrerie rapide* est également employée en France, en Angleterre, etc. Elle est propre d'ailleurs à produire l'oxydation rapide non-seulement des liquides que nous venons de citer, mais aussi celle du vin, de la bière, des eaux-de-vie, etc. Le plus souvent même, en Allemagne du moins, on associe plusieurs de ces liquides pour une même opération.

L'appareil imaginé par M. Schuzenbach, et qui jusqu'ici n'a varié que dans ses dimensions, est une cuve ou simplement un

tonneau fortement cerclé; à une certaine distance du fond, et au-dessus du tuyau *b* se trouve un faux fond en bois percé de trous serrés. Sur ce faux fond on place en les serrant, sans trop les tasser cependant, des copeaux de hêtre rouge de deux millimètres d'épaisseur; ces copeaux ont été débités dans des bûchettes de 30 centimètres de longueur, préalablement débarrassées de leur matière extractive par une ébullition de deux heures dans l'eau et une macération de vingt-quatre heures dans le même liquide. Le tonneau est rempli de ces copeaux jusqu'aux deux tiers environ de sa hauteur.

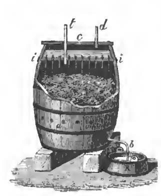



Fig. 242.—Appareil Schuzenbach pour la vinaigrerie rapide.

Au-dessus se trouve de nouveau un faux fond *ii* percé de trous assez étroits; dans chacun de ceux-ci passe un brin de mèche en coton, ou de ficelle dont la longueur est petite et qu'un nœud fait à la partie supérieure retient sur le faux fond; un tube *t* établit la communication entre l'intérieur du tonneau et l'air extérieur; tandis qu'un autre tube *d* fait communiquer également l'extérieur avec le compartiment intercepté entre le faux fond *ii* et le couvercle *c*. C'est dans cet appareil que s'exécute la transformation rapide de l'alcool en vinaigre.

Le principe même de l'opération est facile à comprendre. Lorsque sur le faux fond *ii* l'on vient à verser une liqueur alcoolique, celle-ci mouille les brins de mèche ou les ficelles, suinte à travers les fibres qui les forment, et vient goutte à goutte s'écouler dans l'intérieur du tonneau, où elle mouille les copeaux de hêtre, en offrant une très-large surface à l'action de l'oxygène atmosphérique. Celui-ci pénètre dans le tonneau au moyen d'une série de trous *a,a,a*, inclinés de dehors en dedans, percés au tiers environ de la hauteur et à travers lesquels il est aspiré par le tube *t* auquel est dû le tirage. Dans sa course descendante à travers les copeaux de hêtre, la liqueur alcoolique rencontre donc un courant d'air ascendant qu'elle dépouille de son oxygène pour se transformer en acide acétique. Ainsi rapidement acétifiée, grâce à la grande surface qu'elle présente, la liqueur s'écoule ensuite d'une façon continue par le tube *b* dans le récipient R.

Cependant le passage de la liqueur alcoolique à travers un seul tonneau ne suffit pas en général pour opérer l'acétification complète; il faut, une deuxième fois, soumettre à un traitement semblable la liqueur obtenue; souvent même un troisième est nécessaire. Aussi, préfère-t-on réunir à côté les uns des autres trois tonneaux semblables, disposés de telle sorte que le liquide du premier puisse être aisément transvasé dans le second, et ainsi de suite; la réunion de ces trois tonneaux constitue ce qu'on appelle un *appareil de graduation*. En somme, l'opération est conduite de la manière suivante:

Dans une pièce située au rez-de-chaussée, trois foudres de 320 litres chacun et semblables aux appareils que nous venons de décrire sont placés côte à côte sur des chantiers en bois. Si les copeaux dont on doit les garnir sont neufs, on les fait préalablement macérer dans le vinaigre fort, de manière que s'imprégnant de *mère de vinaigre*, ils acquèrent de suite les propriétés oxydantes nécessaires. L'appareil de graduation étant complétement disposé, on introduit de deux heures en deux heures dans le foudre n° 1 15 à 20 litres de liquide ne renfermant pas plus de 7 pour 100 d'alcool. Ce liquide est, en Allemagne du moins, un mélange d'eau-de-vie de grains, de pommes de terre, etc.; il peut d'ailleurs être formé de vin, de bière bien claire, d'alcool de betteraves, etc. Quoi qu'il en soit, le foudre n° 1 reçoit huit fois dans la journée la charge de 15 à 20 litres; le liquide suinte le long des ficelles, s'oxyde en développant une température de 40° à 45°, et vient bientôt, en partie acétifié, se réunir au fond du foudre n° 1. Aussi, en même temps que l'on ajoute à ce foudre une nouvelle charge de 15 à 20 litres, a-t-on soin d'en soutirer une égale quantité qui est alors versée dans le foudre n° 2; on renouvelle également ces charges successives huit fois dans la journée, mais en ayant soin d'ajouter, au liquide soutiré du n° 1, un litre et demi d'eau chauffée à 34° pour 100 litres d'alcool. Le foudre n° 3 est destiné à terminer l'acétification du liquide soutiré du foudre n° 2; il reçoit également sa charge à intervalles réglés et par quantités de 15 à 20 litres.

Un appareil de graduation disposé comme nous venons de le dire, accélère l'acétification d'une façon telle qu'il produit jusqu'à 160 litres de vinaigre en hiver et 180 en été. D'ailleurs il n'exige que peu de réparations; seulement au bout d'un certain temps il est nécessaire de nettoyer les copeaux de hêtre qui, surtout lorsque le liquide est chargé de matières extractives, comme la bière

ou le moût fermenté, s'imprègnent de ces matières et perdent leurs propriétés oxydantes. On obtient ce résultat en les faisant bouillir quelque temps avec du vinaigre.

Dans quelques grands établissements, aux tonneaux que nous venons de décrire, on substitue de vastes cuves construites exactement d'après le même principe ; il en est qui ne mesurent pas moins de 4 mètres de hauteur; dans ce cas, on leur donne en général la forme d'un tronc de cône. Quelquefois aussi on supprime les copeaux de hêtre, et on les remplace soit par des grains de blés gonflés dans le vinaigre, soit par des morceaux de braise préalablement lavés à l'acide chlorhydrique et à l'eau ; d'après quelques chimistes même, cette dernière substance donnerait des résultats supérieurs à ceux que fournit l'emploi des copeaux de hêtre.

Cette méthode, par sa rapidité, présente sur les méthodes ordinaires de très-grands avantages; mais la rapidité du courant d'air nécessaire à l'oxydation entraîne, par compensation, une perte d'acide acétique assez considérable. Pour parer à ce dernier inconvénient on a proposé de faire communiquer le tube *t* (fig. 242) avec un serpentin refroidi où l'acide acétique entraîné pourrait se condenser; cependant cette modification n'a pas été adoptée jusqu'ici et il semble à craindre que la course parcourue par les gaz sortant du tonneau ne diminue le tirage d'une manière fâcheuse.

#### VINAIGRE DE SUCRE, DE MÉLASSE, DE GLUCOSE, DE FRUITS, ETC.

Un grand nombre de matières sucrées peuvent être, et sont depuis longtemps déjà, employées à la fabrication du vinaigre; ce résultat est facile à comprendre lorsqu'on songe avec quelle facilité ces matières se transforment en alcool.

Le sucre, le glucose, la mélasse, substances analogues entre elles, se comportent d'ailleurs exactement de la même façon, et leur acétification est basée sur le même principe : une fermentation alcoolique préalable suivie d'une oxydation par l'un quelconque des procédés qui viennent d'être décrits. Quelquefois même on se contente d'abandonner à l'action de l'air le liquide fermenté dans l'appareil où la fermentation a eu lieu. C'est ainsi qu'en laissant à l'air un mélange de 100 parties d'eau, 14 de sucre ou de glucose et 9 de levure de bière, on obtient au bout d'un mois du vinaigre auquel on communique les qualités du vinaigre de vin en lui ajoutant 1/2 partie de crème de tartre.

Conduite dans des cuves de graduation, l'acétification du sucre



peut être faite de la manière suivante : On prend 1,000 litres d'eau, dans lesquels on fait dissoudre à chaud 150 kilogr. de glucose; lorsque la température s'est abaissée à 25°, on ajoute au liquide 4 pour 100 de levure de bière, puis on l'abandonne deux ou trois jours à la fermentation alcoolique ; au bout de ce temps, on tire à clair, et l'on ajoute 500 grammes de tartre et quelques litres de bonne eau-de-vie et de vinaigre fort. Le liquide ainsi mélangé est ensuite soumis à l'action de l'air dans l'appareil de graduation.

Depuis quelques années, M. Henry fabrique à Neuilly, près Paris, du vinaigre de bonne qualité au moyen des mélasses exotiques; cette fabrication, basée sur les mêmes principes que toutes celles exposées jusqu'ici, consiste à transformer d'abord les mélasses en liquide alcoolique. Dans ce but, celles-ci sont d'abord dissoutes dans l'eau chaude; puis la liqueur est étendue d'eau de façon que la proportion de liquide soit de 4500 litres pour 644 kilogrammes de mélasse; on ajoute ensuite 24 kilogrammes de levure et on laisse fermenter quatre ou cinq jours. Le vin ainsi obtenu et qui renferme 11 pour 100 d'alcool est décoloré par filtration sur le noir animal mélangé de braise, réchauffé ensuite à 40° et enfin porté aux cuves d'acétification. Celles-ci, qui mesurent 4 mètres de hauteur et 1 mètre 60 de diamètre renferment une couche de copeaux de hêtre de 2 mètres 50 d'épaisseur sur laquelle on fait filtrer le liquide jusqu'à cinq ou six fois dans l'espace de douze heures ; au bout de ce temps, la transformation de la mélasse en vinaigre est complète. Obtenu par ce moyen, le vinaigre est de bonne qualité, et le peu de valeur de la matière qui lui donne naissance permet de le livrer au commerce à un prix peu élevé.

Les fruits sucrés, les pommes, les poires, le raisin peuvent être directement employés à la confection du vinaigre. Pour cela, ces fruits sont écrasés, et la pulpe pressée sous un pressoir ordinaire ; le jus sucré qui s'en écoule additionné d'une quantité de levure de bière égale à 4 pour 100 environ est abandonné à l'action de l'air dans des tonneaux défoncés et placés verticalement. Ceux-ci sont disposés dans des pièces chaudes, où la température n'est pas moindre de 25 à 30°. A la fermentation vineuse qui se développe d'abord succède bientôt la fermentation acétique, et celle-ci peut être ou bien abandonnée à elle-même dans les tonneaux, ou bien activée par les procédés rapides que nous avons précédemment décrits.

## III. — ACIDE PYROLIGNEUX, VINAIGRE DE BOIS.

### THÉORIE DE SA FORMATION.

Parmi les nombreuses substances organiques qui, soumises en vase clos à l'influence d'une chaleur rouge, laissent dégager des produits acides, le bois est celle que l'industrie a choisi comme source de production de l'acide acétique. C'est celle, en effet, dont le rendement est le plus considérable et le prix le moins élevé. Si l'on se reporte à la composition élémentaire du bois, on voit que celui-ci renferme comme éléments essentiels de l'eau, du ligneux, de la matière incrustante, et des sels qui, après la combustion, constituent les cendres. La matière incrustante et le ligneux ont une composition sensiblement identique, qui peut être représentée par la formule de la cellulose, $C^{12}H^{9}O^{9}$. La simple considération de cette formule suffit à rendre compte des phénomènes qui s'accomplissent, lorsque le bois est soumis à la distillation en vase clos. Sous la première influence de la chaleur, l'eau d'hydratation que le bois retient se dégage ; puis la cellulose est décomposée ; ses éléments, hydrogène et oxygène, se dégagent à l'état d'eau, en laissant comme résidu une quantité correspondante de charbon qui, placé ainsi à l'abri de l'air, ne subit aucune combustion ; mais bientôt la température s'élevant, une partie de ces mêmes éléments, hydrogène et oxygène, se combine à l'état naissant avec une certaine quantité de charbon pour donner naissance à divers produits, parmi lesquels figure au premier rang l'acide acétique, $C^{4}H^{4}O^{4}$. Si la température s'élève davantage, comme cela doit avoir lieu nécessairement vers la fin de l'opération, des gaz carburés combustibles, des matières empyreumatiques, des goudrons se dégagent en même temps que l'acide acétique, et viennent se condenser avec lui dans les appareils spéciaux.

Les diverses essences de bois ne se comportent pas d'ailleurs toutes de la même façon. D'après les recherches de M. Payen, la quantité d'acide acétique à laquelle ils donnent naissance est d'autant plus considérable qu'ils renferment plus de matière incrustante et moins de ligneux. Ainsi, tandis que les bois durs, comme le chêne et l'orme, fournissent une quantité d'acide acétique monohydraté, $C^{4}H^{4}O^{4}$, égale à 4 pour 100 de leur poids, les bois tendres, comme le peuplier, n'en fournissent que 3, 5 pour 100. Dans la pratique, cependant, il est rare que l'on puisse

atteindre des rendements aussi considérables : l'acide acétique reste partiellement mélangé aux goudrons, et les quantités obtenues ne dépassent guère en général 3 pour 100. En somme, et considérée au point de vue théorique, la décomposition en vase clos de 100 parties de bois renfermant 25 pour 100 d'eau peut, d'après M. Payen, se représenter par la production de 28 parties de charbon, 39 de gaz combustibles et 33 d'eaux acides, dans lesquelles l'acide acétique figure pour 4 ou 5 pour 100 du poids du bois employé.

Telles sont les données sur lesquelles repose la distillation du bois, et par suite la fabrication de l'acide pyroligneux ; ce principe reste toujours le même, et la marche des opérations n'a subi aucune modification importante depuis le commencement de ce siècle, époque à laquelle remonte la création de cette industrie due aux frères Mollerat. C'est dans la forme et la disposition seulement des appareils employés que se rencontrent des différences qui, d'ailleurs, n'ont rien de capital. Nous examinerons successivement les appareils usités en France et en Angleterre.

### DISTILLATION DU BOIS DANS LES APPAREILS FRANÇAIS.

Les appareils dans lesquels s'opère en France la distillation du bois sont de deux espèces différentes : dans les uns, le vase distillatoire est mobile ; dans les autres, il est fixe. Les premiers présentent en général les dispositions suivantes :

Sur un fourneau F, dans lequel la flamme circule au moyen de carneaux on place un cylindre en tôle rivée C. Ce cylindre est fermé par un couvercle mobile, et porte sur l'un de ses côtés, à la partie supérieure, un ajutage ouvert qui traverse le fourneau et communique au dehors. Dans cette sorte de cornue, on a placé une quantité de bois débité en bûchettes de grosseur convenable, et variant, en général de 1 à 5 stères. Le couvercle de la cornue étant posé et assujetti par des boulons, on enlève celle-ci au moyen de la grue G, et on la place dans le fourneau F, que l'on recouvre d'un couvercle en maçonnerie ou en briques K. Cela fait, on allume sur le foyer un feu de fagots qui élève la température de la cornue C ; on voit bientôt se dégager par l'ajutage de la vapeur d'eau ; mais bientôt la chaleur augmentant, cette vapeur devient fuligineuse et acide. Le moment est alors venu de recueillir les produits de la distillation. Pour cela, on met l'ajutage en communication avec l'appareil condensateur ; celui-ci est formé d'un long tube en cuivre trois fois recourbé $t$, $t'$, $t''$ et enveloppé

par trois autres tuyaux d'un plus grand diamètre T, T', T''. Dans celui de ces tuyaux qui se trouve à la partie inférieure arrive

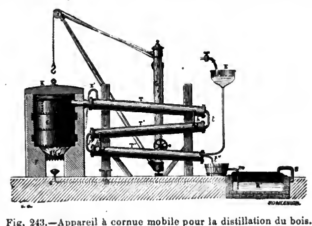


Fig. 243.—Appareil à cornue mobile pour la distillation du bois.

par E un courant d'eau froide; celui-ci, par le tube de communication *h'*, remonte dans le tuyau T', puis par *h*, dans le tuyau T, d'où, échauffé par le contact des produits volatils qui circulent et se condensent dans le tuyau *t t' t''*, il s'écoule finalement par le tuyau E'. Les produits, que la distillation du bois ne tarde pas à dégager (eau, acide acétique et goudrons), se condensent donc pêle-mêle dans ces tuyaux, et viennent s'écouler dans le bac fermé R. De là ils descendent dans un récipient souterrain en briques R', où l'on vient les puiser ensuite pour les soumettre à la purification. Les gaz combustibles qu'engendre la décomposition du bois conduits également par le tube *m*, dans le récipient R', s'en échappent par le tube S, et se rendent, grâce à celui-ci, sous le foyer F, dont ils activent la combustion. D'ailleurs, comme le tube *m* plonge dans l'intérieur du liquide contenu dans le récipient R', il n'est point à craindre qu'aucune communication puisse s'établir entre le foyer F et l'intérieur de la cornue C. Un robinet permet de régler l'arrivée du gaz sous le foyer, et par suite d'élever ou d'abaisser la température. Celle-ci, lorsque l'opération touche à sa fin, doit être élevée jusqu'au rouge et maintenue quelque temps à ce point : cinq ou six heures suffisent en général pour obtenir la décomposition complète des quantités de bois que nous avons indiquées. Lorsque ce résultat est obtenu, on sépare la cornue de l'appareil condensateur, on bouche l'aju-

tage avec un disque en tôle enduit de plâtre, on enlève la cornue C au moyen de la grue G, et on la laisse refroidir jusqu'à ce qu'il n'y ait plus à craindre que le charbon prenne feu au défournement. Pendant ce temps, une deuxième cornue exactement semblable vient remplacer la première dans le fourneau F, de telle sorte que la distillation continue sans interruption.

On doit à M. Kestner un appareil très-répandu aujourd'hui, et qui, d'ailleurs ne présente avec celui que nous venons de décrire d'autre différence essentielle que la fixité de la cornue. Dans celle-ci A, qui mesure environ 3 mètres cubes, on charge le bois débité en bûchettes ; les produits de la distillation se dégagent par le tube *g g g*, qui dans ce cas est fait de tôle ; ce tube est quatre

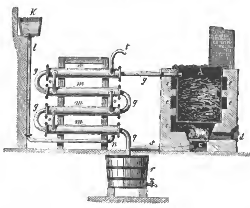



Fig. 244.—Appareil à cornue fixe pour la distillation du bois.

fois recourbé, et d'ailleurs entouré comme celui de l'appareil précédent de manchons dans lesquels un courant d'eau froide, venant du réservoir K, circule de *l* en *o o*, pour s'écouler enfin en *t*. Les produits condensés se réunissent dans le récipient *r*, tandis que les gaz combustibles, passant par l'embranchement *s*, viennent se brûler sous le foyer. Lorsque l'opération qui, d'ailleurs, est conduite exactement de la même façon que précédemment, est terminée, on laisse refroidir pendant quelques heures ; on ouvre un trou placé à la partie inférieure de la cornue A, et l'on recueille vivement dans des étouffoirs le charbon formé ; cela fait, on charge par la partie supérieure de A une nouvelle quantité de bois, et l'on recommence l'opération.

Cet appareil, d'un travail moins rapide que le précédent,

présente cependant plusieurs avantages, entre autres celui de supprimer la manœuvre de la grue G, et surtout le maniement difficile du couvercle K, qui chaque fois doit être replacé sur le fourneau (Fig. 243).

DISTILLATION DU BOIS DANS LES APPAREILS ANGLAIS.

En Angleterre, et dans quelques usines françaises, les appareils employés pour la fabrication de l'acide pyroligneux, se rapprochent beaucoup de ceux dont l'industrie fait usage pour la préparation des acides chlorhydrique et nitrique. Ce sont en général des cylindres en fonte posés horizontalement à côté les uns des autres dans des fourneaux en briques; le plus souvent ces cylindres, qui mesurent 3 mètres de longueur sur 80 centimètres de diamètre, sont, comme les cylindres à acide chlorhydrique accouplés deux à deux sur le même foyer. (Voy. fig. 208.) A l'avant comme à l'arrière, ils sont fermés par des disques en fonte posés par applique; celui d'avant est mobile, et l'on prend à chaque opération le soin de l'assujettir avec un lut argileux; celui d'arrière, au contraire, est fixe, et n'est détaché du cylindre que lorsque quelque réparation l'exige. Ce disque d'arrière porte en son milieu un tuyau court en fonte comme lui, qui, au moyen d'un coude mobile, s'adapte à un autre tuyau, lequel à son tour pénètre dans une sorte de boîte rectangulaire en tôle R ou R′, dont le couvercle est maintenu par une fermeture hydraulique.

Le fourneau que représente notre figure comporte deux

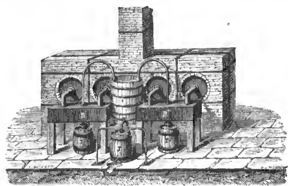


Fig. 245. — Distillation du bois dans les appareils anglais.

groupes formés chacun de deux cylindres accouplés. Pour mettre en marche cet appareil, on commence par remplir chaque

cylindre ; puis, sous chaque couple on allume un feu de houille : l'eau se volatilise d'abord ; aussitôt que les produits distillés qui se dégagent librement à l'extrémité deviennent fuligineux et acides, on place le coude correspondant à chaque cylindre, et l'on continue à élever la température ; la distillation commence alors. Les goudrons, moins volatils que l'acide acétique, se déposent les premiers, et la plus grande partie de ces corps s'arrête dans les boîtes R et R', pour de là s'écouler dans les tonneaux T' et T'', en entraînant naturellement une certaine quantité d'acide acétique. Quant aux composés aqueux et acides, ils s'échappent, pour la plus grande partie à travers les deux tuyaux courbes en cuivre partant de R et R', et se condensent dans un serpentin que renferme la cuve C, et que refroidit constamment un courant d'eau arrivant par en bas pour s'écouler par la partie supérieure. Du serpentin, ces eaux acides pénètrent dans le tonneau T, au moyen d'un tube plongeant jusqu'au fond, et de là s'écoulent dans un caniveau qui les conduit au réservoir commun. Quant aux gaz combustibles, deux tubes spéciaux qu'indique la figure, et qui plongent dans le sol, les conduisent sous les foyers où ils viennent activer la combustion.

La distillation dans ces appareils exige environ huit heures pour cinq stères de bois. Lorsqu'elle est complète, on laisse refroidir, puis on enlève le charbon que les cornues renferment ; on le place, s'il est encore chaud, dans des étouffoirs, et l'on recommence une nouvelle opération.

### RECTIFICATION DE L'ACIDE PYROLIGNEUX.

Quelle que soit la méthode suivant laquelle il a été préparé, l'acide pyroligneux se présente toujours sous la forme d'un liquide plus ou moins coloré, presque toujours rouge, souvent même noirâtre. Ce liquide est tout à la fois un mélange et une solution d'acide acétique, d'acétone, d'esprit de bois, de goudrons, de matières empyreumatiques qu'il est nécessaire de soumettre à un traitement spécial, pour mettre en liberté l'acide acétique dans l'état où le commerce le réclame.

Cette rectification peut être faite de deux manières : dans le premier cas, l'opérateur se préoccupe seulement d'éliminer les substances qui souillent l'acide acétique ; dans le second, il se propose en outre d'utiliser ces mêmes substances.

Le premier mode de purification est celui-ci : on laisse d'abord reposer dans des réservoirs ou des cuves l'acide pyroligneux

brut, de manière à obtenir le dépôt de la plus grande partie des goudrons qu'il tient en suspension. Lorsque ce résultat est atteint, on conduit, au moyen d'une pompe, l'acide pyroligneux ainsi éclairci dans une chaudière en cuivre de 500 litres environ, dans laquelle circule un serpentin de vapeur. Cette chaudière porte un couvercle également en cuivre qu'on assujettit avec des clavettes, et auquel est fixé un tube coudé en cuivre de 20 à 25 centimètres de diamètre; dans le couvercle se trouvent un orifice destiné à l'introduction du liquide, et un trou d'homme servant au nettoyage de l'appareil. Le tube coudé partant du couvercle communique avec un serpentin également en cuivre et constamment refroidi. Sous l'influence de l'élévation de température que produit le serpentin de vapeur, l'acide acétique distille et se condense en même temps que l'esprit de bois, l'acétone, etc., tandis que les goudrons restent à l'état pâteux dans l'alambic. Celui-ci est vidé par le trou d'homme lorsque la quantité de goudrons accumulée par les distillations successives est trop considérable.

L'acide acétique encore impur, obtenu par cette première distillation, est ensuite placé dans une chaudière en cuivre à double fond chauffée par la vapeur; là s'opère sa transformation en acétate. Pour cela, on ajoute d'abord de la chaux en poudre qui le transforme en acétate de chaux soluble, puis du sulfate de soude qui, décomposant l'acétate de chaux formé, donne naissance à du sulfate de chaux qui se précipite, et à de l'acétate de soude qui se dissout. D'ailleurs, il est impossible de préciser à à l'avance les quantités de chaux à employer; elles dépendent entièrement du degré de l'acide acétique : c'est les réactifs à la main que l'opération doit être conduite. Lorsqu'on la juge terminée, on laisse d'abord reposer la solution d'acétate de soude, de manière à obtenir le dépôt du sulfate de chaux; on décante ensuite, on concentre dans des chaudières en cuivre jusqu'à ce que la densité de la solution égale 1,23; puis on porte celle-ci dans de grands cristallisoirs plats en tôle; par suite de la grande surface offerte au refroidissement, l'acétate de soude ne tarde pas à se déposer en cristaux colorés, renfermant encore des goudrons et que l'on soumet, par le même moyen, à une deuxième cristallisation avant d'en extraire l'acide acétique.

Cette dernière opération s'exécute de la manière suivante : Dans un grand tonneau, portant à quelque centimètres du fond inférieur un double fond en bois percé de trous, on verse d'abord

de l'acide acétique, de manière à recouvrir ce dernier. (Cette précaution a pour but d'éviter l'obstruction des trous.) On ajoute ensuite l'acétate de soude cristallisé, que l'on recouvre d'une quantité d'acide sulfurique à 66° égale à 33 pour 100 de son poids. L'acide agit immédiatement, non point sur toute la masse, ce qui élèverait la température jusqu'au point de volatilisation de l'acide acétique, mais seulement sur les parties avec lesquelles il est directement en contact; puis, s'infiltrant peu à peu, il décompose la totalité du sel et le convertit en sulfate de soude, tandis que l'acide acétique est mis en liberté. Le liquide ainsi obtenu est soutiré soigneusement, et versé dans d'autres tonneaux placés dans un endroit frais; là le sulfate de soude, insoluble à froid dans l'acide acétique, ne tarde pas à se déposer à l'état de petits cristaux; l'acide acétique encore impur qui les surnage est enfin soumis à une dernière distillation dans un alambic en cuivre, chauffé par la vapeur au moyen d'un double fond. Ainsi purifié, il est blanc, limpide, d'une odeur vive et agréable, et propre à être mis immédiatement dans le commerce.

La méthode que nous venons de décrire présente le grave inconvénient de laisser perdre tous les produits volatils autres que l'acide acétique. Celle qui suit permet au contraire de recueillir ces substances, et réalise en outre une notable économie dans la main-d'œuvre. Dans un alambic A, identique à celui que nous venons de décrire, on introduit l'acide pyroligneux brut; cet acide est chauffé par la vapeur arrivant en M dans un

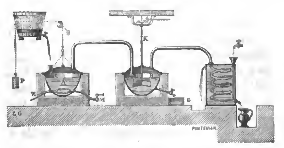


Fig. 246.—Rectification de l'acide pyroligneux.

serpentin pour sortir en N. Le couvercle de cet alambic est mobile et peut, avec le tube qui y est fixé, être enlevé au moyen d'un contre-poids P; on le fixe d'ailleurs avec des clavettes. Au lieu de se rendre directement dans un serpentin condensateur,

la vapeur d'acide acétique sortant de l'alambic se rend par un tube qui se termine en pomme d'arrosoir dans une chaudière B semblable à la première, et dans laquelle on a préalablement ajouté en quantités convenables de la chaux, du sulfate de soude, un peu d'eau, et des petites eaux d'acide acétique. Dans cette chaudière, grâce à ces réactifs et à l'agitation entretenue par un axe K muni de palettes, il se forme immédiatement de l'acétate de soude. De temps en temps, au moyen d'une ouverture percée dans le couvercle, on lève un échantillon pour reconnaître l'état de saturation de la liqueur; sitôt que celle-ci paraît un peu acide, on lui ajoute de la chaux en poudre. On soutire alors le liquide trouble tenant en suspension le sulfate de chaux; on ajoute de nouveau dans la chaudière B de la chaux et du sulfate de soude; on remplit A au moyen du réservoir d'acide brut R, placé à proximité, et l'on recommence l'opération.

Pendant la distillation, les vapeurs non acides, esprit de bois, acétone, etc., sans s'arrêter dans la chaudière B, passent dans un serpentin où elles se condensent, grâce au courant d'eau froide qui traverse celui-ci.

Lorsque la solution d'acétate de soude, soutirée de la chaudière B a laissé déposer tout le sulfate de chaux qu'elle tenait en suspension, on la décante, on lave sur des toiles le sulfate de chaux, on réunit tous les liquides, et on les évapore à sec avec précaution dans des chaudières en tôle. Le résidu sec ainsi obtenu est formé par de l'acétate de soude très-impur, et chargé de matières goudronneuses. On purifie ce sel ou bien par des cristallisations successives comme nous l'avons indiqué plus haut, ou mieux par la torréfaction. Pour cela, on le place dans une chaudière en tôle recouverte que l'on chauffe avec de grandes précautions à 400° ou 500°; le mieux est d'employer dans ce but un bain d'alliage fusible. Sous l'influence de cette température, l'acétate de soude ne subit aucune altération, mais il n'en est pas de même des matières goudronneuses, une partie se volatilise, une autre se décompose en laissant un résidu de charbon qui se mélange à l'acétate de soude. La torréfaction achevée, on dissout l'acétate de soude restant, afin de le séparer du charbon qu'il renferme. Dans ce but la matière liquide est puisée à la cuiller, et projetée, au moyen d'une trémie abritant complétement l'ouvrier, dans une chaudière pleine d'eau; là, le sel fondu qui, en tombant dans l'eau avec fracas, en élève rapidement la température, se dissout en quantité considérable; on

filtre la liqueur chaude sur des toiles qui retiennent le charbon et toutes les impuretés, puis on l'abandonne à la cristallisation, ou bien on l'évapore à sec. Dans tous les cas, l'acétate de soude ainsi obtenu est décomposé par l'acide sulfurique de la façon que nous avons décrite plus haut.

L'acide acétique isolé par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétate de soude peut être livré au commerce sans subir la dernière distillation dont nous avons parlé. Pour cela, il suffit de verser le liquide sortant du tonneau de décomposition dans des pots en grès de 25 litres environ, que l'on porte dans de grands bacs pleins d'eau de puits en été, d'eau ordinaire en hiver. Par le refroidissement, tout le sulfate de soude se dépose à l'état solide, et pour achever la purification de l'acide, il ne reste plus qu'à lui ajouter un peu d'acétate de chaux dissous, qui transforme les petites quantités de sulfate de soude qu'il contient encore en sulfate de chaux insoluble, et en acétate de soude qui reste dans la liqueur.

## MODIFICATIONS AUX PROCÉDÉS PRÉCÉDENTS.

C'est surtout à la forme des appareils employés à la distillation du bois que se rapportent les modifications subies par l'industrie que nous venons d'exposer. Nous ne nous arrêterons pas à décrire les dispositions adoptées par différents fabricants; tantôt ce sont de grands fourneaux en briques, dans lesquels le bois est introduit en masses considérables et carbonisé par la chaleur transmise de tuyaux qui le traversent de part en part, et dans lesquels circule la flamme d'un foyer séparé (Reichenbach); tantôt l'appareil condensateur est formé de barillets et de jeux d'orgue analogues à ceux qu'emploie la fabrication du gaz de l'éclairage, etc. Une intéressante modification à la forme des fourneaux est celle imaginée par MM. Astley Paston Price, et dont le but est de produire la distillation dans un appareil continu. La cornue est un large tuyau en briques, incliné de 10° à 15° à l'horizon. Dans ce tuyau peuvent tenir à la suite l'un de l'autre trois petits wagons, renfermant chacun une égale charge de bois. Un registre mobile sert à séparer le wagon placé à la partie inférieure des deux autres qui sont placés dans la partie la plus élevée. Le foyer est construit de telle façon que, placé sous le milieu de la cornue, il n'exerce aucune action sur le wagon inférieur, et puisse au contraire échauffer les deux autres. Les tuyaux abducteurs des produits

volatils sont placés à la partie supérieure de la cornue. On conçoit la marche de cet appareil : lorsqu'un wagon a été calciné au milieu, on le laisse descendre dans le premier tiers de la cornue où il se refroidit; pendant ce temps le wagon qui, un instant auparavant occupait la partie la plus élevée, vient prendre sa place et se calcine à son tour, tandis qu'un autre wagon, remplaçant celui-ci, subit dans la partie haute de la cornue une dessiccation presque complète, et même un commencement de décomposition.

Le procédé ordinaire de fabrication de l'acide pyroligneux a été également modifié d'une manière ingénieuse par M. Hébert. Cet inventeur, au lieu de chauffer directement le bois, le place sur une sorte de wagon, dans une cavité en briques. Au moyen d'un appel d'air produit par un ventilateur et insuffisant pour produire la combustion du bois, il fait traverser la masse par les gaz chauds et la vapeur d'eau surchauffée provenant d'un foyer extérieur. Ce procédé, d'ailleurs, est à peu près identique à celui qu'a fait connaître M. Schwartz, et dans lequel le bois amoncelé en meules dans un fourneau en briques est également carbonisé au moyen des gaz chauds, produits en dehors du fourneau par la combustion d'une certaine quantité de charbon de terre.

Ajoutons enfin, pour terminer, que MM. Terreil et Château ont récemment proposé une méthode nouvelle pour purifier l'acide pyroligneux brut; cette méthode consiste à traiter cet acide par l'acide sulfurique ordinaire, dans la proportion de 5 à 15 pour 100 d'acide acétique; on laisse ensuite reposer vingt-quatre heures; au bout de ce temps, les goudrons sont entièrement séparés; on décante et l'on obtient, par une simple distillation, de l'acide acétique commercial.

## IV. VINAIGRE RADICAL OU AROMATIQUE.

Quand on calcine à l'abri de l'air l'acétate de cuivre cristallisé ou verdet, dont nous étudierons bientôt le mode de préparation, ce sel subit une décomposition complexe, mais dont le produit essentiel est constitué par une quantité d'acide acétique monohydraté, $C^4H^4O^4$, égale à la moitié de son poids, et souillée par des traces d'acétone. Cet acide, le plus concentré que l'on puisse obtenir, est doué d'une certaine odeur aromatique due à cette dernière substance, et ces deux propriétés le font rechercher par la pharmacie et la parfumerie, qui l'emploient sous le nom de *vinaigre radical* ou *aromatique*.

La préparation de ce produit est des plus simples : Dans une cornue en grès recouverte de lut, on introduit une quantité quelconque de verdet concassé ; à la cornue s'adapte une allonge qui pénètre elle-même dans une série de deux ou trois ballons tubulés formant récipient, et constamment rafraîchis par un courant d'eau froide. La cornue est placée dans un fourneau à reverbère et chauffée d'abord avec précaution. Sous l'influence de la chaleur, le sel se décompose, l'acide distille en laissant dans la cornue un résidu pyrophorique de cuivre et de charbon. Les premières portions sont un peu faibles, par suite des traces d'humidité que le sel renferme toujours; aussi recherche-t-on principalement les trois derniers quarts de ce produit. Celui-ci est légèrement coloré en bleu ou en vert, souvent quelques particules solides s'y trouvent interposées, etc. ; ces altérations sont dues à l'entraînement mécanique d'une partie des composés du cuivre par la distillation, ainsi qu'à la formation d'un acétate de protoxyde de cuivre qui prend naissance pendant l'opération, et dont quelques cristaux se déposent toujours sur les parois des récipients.

On purifie le vinaigre radical brut en le soumettant à une nouvelle distillation dans une cornue de verre; on l'aromatise quelquefois au moyen d'essences de romarin, de thym, etc.

Ce composé peut être préparé d'autres manières encore : en décomposant l'acétate de soude par l'acide sulfurique ; en chauffant du sulfate de fer avec de l'acétate de plomb, en traitant par la chaleur le biacétate de potasse, etc.

On peut également obtenir de l'acide acétique concentré en employant un produit plus étendu que l'on soumet à l'action d'un refroidissement énergique. Sous l'influence de celui-ci, une partie de l'eau se solidifie à l'exclusion de l'acide acétique, et si l'on a soin d'enlever les glaçons au fur et à mesure qu'ils se forment, on obtient une solution de plus en plus riche en acide.

## V. ACÉTATES PRINCIPAUX.

### ACÉTATE DE SOUDE.

Nous n'insisterons pas sur la préparation de ce sel ; nous l'avons décrite avec des détails suffisants, lorsque nous avons étudié les méthodes de purification de l'acide pyroligneux; on le produit, en général, en décomposant l'acétate de chaux par le sulfate de soude ; faisant cristalliser plusieurs fois le produit, et le purifiant ensuite par une torréfaction ménagée; l'industrie le livre au

commerce, soit sous la forme d'une matière fondue, feuilletée et brillante, soit à l'état de cristaux obtenus par la dissolution et la cristallisation de cette matière.

### ACÉTATE D'AMMONIAQUE.

Sous le nom d'*esprit de Mindererus*, la pharmacie emploie une liqueur que l'on prépare en saturant du vinaigre distillé par une quantité suffisante de carbonate d'ammoniaque.

### ACÉTATE DE CHAUX.

Ce sel, dont nous avons entrevu déjà la préparation dans la purification de l'acide pyroligneux, est fabriqué avec plus de soins lorsqu'il doit être livré au commerce : il peut se présenter alors sous deux états, l'acétate *gris* et l'acétate *brun*; l'un et l'autre, d'ailleurs, sont préparés exactement de la même façon ; la matière première, le vinaigre de bois est le seul élément de leur préparation qui varie ; dans le premier cas, on l'emploie rectifié; dans le second, à l'état brut. Quel que soit le liquide acide employé, il est saturé peu à peu par de la craie, ou mieux par de la chaux éteinte; on ajoute d'ailleurs un léger excès de ces substances, dont l'action est activée par une agitation continue du mélange. On laisse ensuite reposer, en maintenant le tout à la température de 50 à 60°, puis on procède à l'évaporation. Celle-ci a lieu soit dans des chaudières en bois doublées de plomb, soit dans des chaudières en tôle : les premières sont chauffées par la vapeur; les secondes à feu nu. Au fur et à mesure que l'évaporation avance, une écume foncée, due aux matières goudronneuses qui se sont combinées avec la chaux, monte à la surface ; on l'enlève avec des écumoires; bientôt cette production cesse, et, enfin, la liqueur étant suffisamment concentrée, l'acétate de chaux se précipite en petites aiguilles soyeuses. Ces cristaux sont enlevés à mesure qu'ils se produisent au moyen d'écumoires sous formes de dragues, mis à égoutter dans des trémies en bois, et enfin desséchés sur des plates-formes chauffées. Cette dernière opération exige une grande attention, car si la température venait à s'élever outre mesure, une partie de l'acétate se décomposerait en acétone et carbonate de chaux.

### ACÉTATE D'ALUMINE.

C'est seulement à l'état de solution que l'industrie emploie ce composé, qu'elle désigne souvent sous le nom de *liqueur rouge*. On le prépare habituellement par double décomposition, en faisant

appel à l'insolubilité du sulfate de chaux ou mieux du sulfate de plomb. Dans quelques cas spéciaux, cependant, on préfère dissoudre directement l'alumine hydratée dans l'acide acétique. Le procédé le plus généralement répandu est le suivant : On prend 80 parties d'alun octaédrique, à base de potasse ou d'ammoniaque, on les dissout à chaud dans 50 parties d'eau, et l'on ajoute peu à peu, en remuant constamment, 100 parties d'acétate de plomb réduit en poudre fine. Au contact des deux sels, une double décomposition se produit, le sulfate de plomb insoluble se précipite, et la solution se charge en acétate d'alumine et en sulfate d'ammoniaque ou de potasse suivant la nature de l'alun employé. On ajoute une petite quantité de carbonate de soude ou de chaux, qui sature les portions d'acide libre que la liqueur peut renfermer; on laisse reposer, et lorsque le liquide est suffisamment éclairci, on le décante et on l'introduit dans les vases qui doivent servir à l'expédier. D'ailleurs les quantités relatives d'eau et de sels peuvent varier au gré de chaque fabricant, et suivant la densité de la solution qu'il veut obtenir.

La préparation de ce sel, au moyen de l'alun et de l'acétate de chaux, a lieu exactement par le même procédé.

### ACÉTATES DE FER.

Les acétates de fer employés par l'industrie sont au nombre de deux : l'acétate de protoxyde, dont font usage les imprimeurs sur tissus, l'acétate de peroxyde plus spécialement réservé aux teinturiers; l'un et l'autre, d'ailleurs, comme l'acétate d'alumine, ne se rencontrent dans le commerce qu'à l'état de solutions.

Le premier s'obtient en faisant réagir l'acide acétique étendu sur les tournures de fer, les ferrailles, etc. L'acide pyroligneux, qui sert exclusivement à la préparation de ce sel, peut être employé à l'état brut et sans l'aide de la chaleur; mais la lenteur avec laquelle l'opération se produit dans ce cas, la main-d'œuvre fréquente que nécessite le dépôt des goudrons sur la ferraille, doivent faire rejeter ce système. Le meilleur consiste à prendre l'acide pyroligneux rectifié ; à recouvrir de cet acide des morceaux de fer placés dans une chaudière en fonte, et à maintenir le tout pendant quelques heures à une température de 60°. Lorsque la liqueur paraît suffisamment concentrée, on laisse refroidir et on décante pour recommencer immédiatement une nouvelle opération. L'acétate de protoxyde de fer peut être également préparé en décomposant une solution d'acétate de chaux ou de plomb par le

protosulfate de fer; le sulfate do chaux insoluble se dépose, et si les proportions d'eau ont été bien calculées, la solution d'acétate d'alumine qui le surnage est prête à être livrée au commerce.

L'acétate de peroxyde de fer constitue une liqueur presque noire; on l'obtient, soit en dissolvant le sesquioxyde de fer dans l'acide acétique, soit en décomposant au sein de l'eau le sulfate de peroxyde de fer par l'acétate de baryte, ou mieux de plomb. On peut encore préparer cette solution en abandonnant au contact de l'air des copeaux de fer immergés dans l'acide acétique. Cette opération n'est autre que celle qui sert à la préparation de l'acétate de protoxyde; seulement, au lieu de l'exécuter rapidement, on doit prolonger le contact pendant plusieurs semaines. De simples tonneaux munis d'un faux-fond servent à ce travail: la liqueur qui s'écoule à la partie inférieure est repassée de temps en temps sur toute la masse. Lorsqu'elle marque 10° à l'aréomètre, on la concentre à feu nu jusqu'à ce qu'elle atteigne 15°; c'est sous cet état qu'elle est livrée au commerce, qui la désigne souvent sous le nom de *bouillon noir*.

### ACÉTATES DE PLOMB.

Deux méthodes peuvent être employées pour fabriquer l'acétate neutre de plomb, dont dérivent les acétates basiques employés dans les pharmacies et les laboratoires: la première, et la plus ancienne, consiste à laisser le plomb s'oxyder à l'air au contact du vinaigre; la seconde, à dissoudre dans le vinaigre, et mieux dans l'acide acétique rectifié, l'oxyde de plomb tout formé.

Pour mettre en pratique la première, on dispose sur des étagères, dans un atelier spécial, des terrines en grès, dans chacune desquelles on place 2 à 3 kilogr. de plomb grenaillé ou coulé en lames très-minces; sur ce plomb on verse environ 500 gram. de vinaigre distillé, et l'on abandonne le tout, en ayant soin de maintenir la température de l'atelier entre 20 et 25°. Sous l'influence simultanée de l'air, de la chaleur et de l'acide hydraté, le plomb s'oxyde assez rapidement, les portions de métal dépassant le liquide se recouvrent d'une poudre blanche d'oxyde et de carbonate de plomb; deux ou trois fois par jour, les lames sont retournées, de manière à dissoudre dans l'acide acétique l'oxyde de plomb formé, et à remplacer par suite le vinaigre par une solution d'acétate de plomb. Lorsque le liquide ne manifeste plus d'acidité, on décante, et sur les lames on verse une nouvelle quantité de vinaigre; les liqueurs réunies sont évaporées aux deux

tiers, filtrées sur des chausses, puis abandonnées à la cristallisation dans des terrines en grès vernies et suifées. Cette dernière précaution a pour but d'empêcher l'adhérence des cristaux. Au bout de vingt-quatre heures, la cristallisation est achevée, on décante l'eau mère, on place les cristaux dans une sécherie et on les embarille dans la crainte de les voir s'effleurir ou se colorer au contact de l'air.

La deuxième méthode, que nous verrons appliquer sur une grande échelle pour la fabrication de la céruse (voy. *Couleurs*, COU), consiste à introduire dans une cuve en bois doublée de plomb une quantité quelconque d'acide pyroligneux rectifié. Cet acide, qui marque en général 7 à 8° Baumé, est ensuite peu à peu saturé par des additions successives d'oxyde de plomb ou litharge très-finement pulvérisé. L'oxyde se dissout rapidement; on peut, d'ailleurs, par une agitation constante, en activer la dissolution. Pour obtenir une neutralisation complète, il faut en général employer un poids de litharge correspondant aux cinq ou aux six dixièmes de celui de l'acide. Lorsque ce résultat est atteint, on laisse reposer, puis on décante la liqueur claire, et on la concentre jusqu'à 32° Baumé, dans des chaudières de cuivre renfermant quelques lames de plomb; on la coule ensuite dans des terrines pour la faire cristalliser; enfin, après un repos de deux jours, on enlève les cristaux qui, le plus souvent, constituent une masse compacte de petites aiguilles.

On connaît deux sous-acétates de plomb : le premier, désigné sous le nom d'*extrait de Goulard*, s'obtient en chauffant une solution d'acétate neutre de plomb avec de la litharge en excès; difficile à faire cristalliser, cet acétate ne s'emploie en général qu'à l'état liquide; on prépare un autre sous-acétate à l'état solide, en ajoutant un excès d'ammoniaque à la solution du sel précédent. Ce dernier renferme six équivalents de base pour un d'acide; le premier n'en renferme que trois.

### ACÉTATES DE CUIVRE.

L'oxyde de cuivre forme avec l'acide acétique deux combinaisons importantes au point de vue industriel : la première, désignée sous le nom de *vert-de-gris;* la deuxième, que l'on connaît sont ceux d'*acétate de cuivre cristallisé*, *de verdet*, *de cristaux de Vénus.* Deux méthodes peuvent être employées pour la préparation de ces corps : l'une est basée sur l'oxydation directe du cuivre, en présence de l'acide acétique; l'autre, applicable surtout à la

fabrication du verdet, repose sur une double décomposition.

*Vert-de-gris.*—Depuis une époque très-reculée, la fabrication du vert-de-gris se trouve concentrée à Montpellier et dans les environs de cette ville; là, elle ne donne lieu à aucune grande exploitation, mais constitue une industrie qui communique la vie à une multitude de petits ateliers, où elle fait presque partie des travaux domestiques. On l'exécute de la manière suivante : A l'époque de la vendange, on recueille le marc resté sous le pressoir, qu'on désigne sous le nom de *racque*, et on l'empile dans des tonneaux que l'on clôt hermétiquement pour empêcher la fermentation acide, jusqu'au jour où ce marc devra entrer en travail. Il est presque inutile d'ajouter, d'ailleurs, que ce produit est d'autant meilleur qu'il a été moins pressé et que, par suite, il renferme plus de vin. Le moment de son emploi étant arrivé, on l'enlève du fût et on le divise autant que possible, en s'arrangeant de manière à lui faire occuper un volume à peu près double de celui qu'il occupait lorsqu'il était comprimé. Après avoir subi cette première préparation, la *racque* est abandonnée à la fermentation acide; si l'air pénètre bien dans la masse, celle-ci est rapide, la substance s'échauffe quelquefois jusqu'à 40°, et ne tarde pas à exhaler l'odeur de l'acide acétique.

Lorsque la fermentation est terminée, on prend des plaques de cuivre, généralement de vieux doublages de navire que l'on coupe à la cisaille dans les dimensions de 8 centim. sur 15 environ; chacune de ces lames est frottée, sur ses deux faces, avec un vieux linge imprégné d'une dissolution de vert-de-gris; cette espèce de peinture a pour but d'activer l'oxydation, dans les premiers moments. Cela fait, le marc, et les lames sont portées dans des vases en grès spéciaux désignés sous le nom d'*oules;* chacun de ces vases mesure 50 centim. de hauteur environ, et peut contenir, outre le marc, de 20 à 25 kilogram. de cuivre. Les substances sont disposées dans les oules de la manière suivante : chaque plaque est d'abord chauffée au-dessus d'un feu clair jusqu'à ce qu'il soit difficile de la tenir à la main; puis, après avoir déposé au fond de l'oule une première couche de marc aigri, on la recouvre d'un lit de plaques chaudes; sur celles-ci, on place une nouvelle couche de marc, puis des plaques, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'oule soit pleine; la dernière couche doit être formée par du marc. Ainsi remplies, et recouvertes d'un bouchon en tresse de paille, les oules sont abandonnées dans des pièces à tempé-

rature constante, généralement dans des caves. La réaction qui se produit alors est des plus simples ; sous l'influence de la chaleur et de l'acide acétique, une partie du cuivre s'oxyde, et l'oxyde formé, rencontrant l'acide acétique en excès, s'y combine pour former à la surface des plaques d'un bleu verdâtre qui constituent un sous-acétate de cuivre.

Lorsque, au bout d'un laps de temps variable de dix à vingt jours on voit le marc blanchir, on est instruit que l'opération est terminée ; on vide alors les oules, on rejette le marc et l'on met les plaques de côté ; au bout de deux ou trois jours on les mouille en les plongeant dans l'eau, puis on renouvelle cette immersion six à sept fois et de semaine en semaine ; enfin, avec un râcloir, on détache de chaque plaque de cuivre le vert-de-gris qui la recouvre. Celui-ci constitue une pâte que l'on pétrit avec soin, et que l'on expose à l'air dans des sacs, jusqu'à ce qu'elle soit à peu près sèche ; on la moule ensuite, par pression, dans ces mêmes sacs, sous la forme de pains rectangulaires ; c'est à cet état que le commerce est habitué à recevoir le vert-de-gris. Les lames qui ont servi rentrent immédiatement en travail, et servent à la préparation de nouvelles quantités de substance, jusqu'à ce qu'elles soient entièrement dissoutes.

*Verdet.*—Jusqu'en 1844, la seule méthode employée pour la fabrication du verdet consistait à traiter le vert-de-gris récemment préparé, et mieux le sel encore humide par le double de son poids de vinaigre distillé. L'opération étant faite à chaud, dans une chaudière de cuivre, la liqueur se colore fortement en dissolvant le sous-acétate. Lorsque l'acide ne dissout plus rien, ce que l'on reconnaît aisément à la stabilité de sa couleur, on évapore la liqueur jusqu'à pellicule, puis on l'abandonne à la cristallisation dans des cuves en cuivre étamé. Un grand nombre de baguettes fendues plonge dans la solution, et sert à accélérer le dépôt des cristaux qui s'opère tant sur ces baguettes que sur les parois. Cette méthode, quoique encore employée aujourd'hui dans les localités où se prépare le vert-de-gris, est cependant moins avantageuse que la suivante : On fait dissoudre d'une part de l'acétate de soude, de l'autre, du sulfate de cuivre cristallisé en proportions équivalentes ; on mêle les deux liqueurs, on concentre jusqu'à pellicule, et on abandonne à la cristallisation. Grâce à une double décomposition, les sels employés sont remplacés par du sulfate de soude et de l'acétate de cuivre. Celui-ci, moins soluble, se dépose à l'état cristallisé, tandis que le sulfate de soude reste dans les eaux mères.



Ce procédé permet surtout de préparer de grandes masses d'acétate de cuivre.

## VI. USAGES DE L'ACIDE ACÉTIQUE ET DES ACÉTATES.

Employé surtout pour l'assaisonnement des mets, et pour la conservation des condiments, le vinaigre de vin, de bière, d'alcool, etc., n'est que peu utilisé dans l'industrie; cependant, comme nous venons de le voir, il sert dans certaines contrées à la préparation des acétates. Nous verrons même (voy. *Couleurs*, COU) ce composé servir de base au procédé hollandais pour la fabrication de la céruse.

L'acide pyroligneux soit brut, soit rectifié, n'est que rarement employé à l'état libre; il sert cependant pour la conservation de quelques substances; mais son emploi pour la fabrication des acétates lui donne une importance considérable. Les acétates d'alumine et de fer sont d'une utilité capitale dans la teinture et l'impression sur tissus; l'acétate de plomb sert de point de départ à la fabrication de la céruse; enfin, le vert-de-gris est employé en quantités considérables par la peinture et la fabrication des papiers peints.

---

# CHAPITRE II.—ACIDE TARTRIQUE ET CRÈME DE TARTRE. ACIDE CITRIQUE.

---

Les analogies que présentent entre eux les acides tartrique et citrique, l'identité de leur mode de préparation nous ont fait penser qu'il était convenable de réunir dans un même chapitre l'histoire de l'un et de l'autre. Néanmoins, l'acide tartrique, tant par sa production que par la consommation qu'en fait l'industrie, étant de beaucoup le plus important des deux, c'est à lui que nous nous attacherons d'abord, et ses propriétés, sa fabrication une fois connues, quelques lignes nous suffiront pour exposer tout ce qui est relatif à l'acide citrique.

## I. ACIDE TARTRIQUE ET CRÈME DE TARTRE.

Personne n'ignore que, la fermentation terminée, les vins, lorsqu'ils reposent dans les futailles, laissent déposer contre les parois de celles-ci des lamelles cristallines, blanches ou rouges

suivant la couleur du vin, qui croquent sous la dent, et répandent lorsqu'on les brûle une odeur de caramel. Ces lamelles sont connues sous le nom de *tartre blanc* ou *rouge,* et sont essentiellement formées de bitartrate de potasse ou crème de tartre, d'un peu de tartrate de chaux, et d'une matière colorante rouge particulière. C'est de ce tartre, dissous préalablement dans le vin et cristallisé dans les futailles, que l'industrie extrait l'acide tartrique qu'elle emploie. Quelquefois aussi elle utilise le tartre de même origine que renferment les lies pressées fournies par les vins soumis au soutirage.

La récolte du tartre est fort limitée; un tonneau de vin de grandeur ordinaire en laisse déposer de 500 grammes à un kilogr. Le prix de la matière varie d'ailleurs avec les provenances, car non-seulement tous les vins ne laissent pas déposer la même quantité de tartre, mais encore celui qu'ils fournissent possède une valeur très-variable, suivant sa teneur en crème de tartre; les vins forts et généreux en contiennent plus que les autres; les vins faibles et légers n'en contiennent presque pas.

Le tartre brut rouge ou blanc peut être employé de deux manières: ou bien on le décompose pour en extraire l'acide tartrique; ou bien on le raffine pour obtenir à l'état de pureté la crème de tartre qu'il contient. Nous examinerons successivement ces deux industries.

### EXTRACTION DE L'ACIDE TARTRIQUE.

Cette fabrication est basée sur une série de réactions chimiques, de doubles décompositions salines de la plus grande netteté. C'est par leur filière qu'on amène le bitartrate de potasse à l'état de tartrate de chaux d'abord, puis d'acide tartrique.

Une difficulté grave se présente dès le principe, c'est la faible solubilité de la crème de tartre dans l'eau, solubilité qui, à la température de l'ébullition ne dépasse guère 10 p. 100. Aussi dans les nombreuses tentatives qui ont été faites pour améliorer cette industrie, les expérimentateurs se sont-ils principalement attachés à rechercher les moyens de dissoudre la crème de tartre dans un véhicule qui en puisse absorber des quantités plus considérables que ne fait l'eau. Des procédés qui en sont résultés, le plus avantageux est celui dont fait usage M. Kestner dans son usine de Thann. Employée à produire annuellement plus de 100,000 kil. d'acide tartrique, cette méthode, donne des résultats si exacts, si constants, en même temps qu'elle rend l'opération plus rapide,

que nous ne pouvons mieux faire que de l'adopter comme type dans notre description. Elle repose sur la décomposition de la crème de tartre par les acides.

Dans les usines qui fabriquent l'acide tartrique, on reçoit le tartre brut, tel qu'il a été râclé du tonneau où le vin a séjourné. Chaque jour, au moment où une quantité nouvelle de matière va entrer en travail, le chimiste détermine par l'analyse sa richesse en crème de tartre; précaution indispensable, car c'est les réactifs à la main que doit se faire toute cette fabrication, l'une de celles qui se rapprochent le plus des opérations du laboratoire.

Ce tartre brut, dur, rouge assez foncé, est d'abord pulvérisé le plus finement possible au moyen d'un moulin; cette première opération terminée, on s'occupe de mettre en dissolution la crème de tartre qu'il renferme. Dans ce but, des quantités déterminées sont portées dans des cuves en bois doublées de plomb, d'une contenance de 4 à 6 hectolitres environ; chacune d'elles est remplie d'acide chlorhydrique concentré qu'on verse par-dessus le tartre pulvérisé; on ajuste sur la cuve un couvercle en bois destiné à empêcher l'expansion des vapeurs acides, et l'on fait arriver la vapeur dans chaque cuve, par un serpentin en plomb qui en contourne le fond. Sous l'influence simultanée de la chaleur et du liquide acide, la crème de tartre se dissout rapidement; une heure ou deux au plus suffisent pour amener l'acide à séparation. Mais en même temps que la crème de tartre s'est abondamment dissoute, une autre réaction s'est produite, non moins avantageuse pour la suite du travail. La matière colorante rouge, qui dans tout autre procédé gêne longtemps les cristallisations est complétement insoluble dans l'acide chlorhydrique; elle reste donc sous forme de précipité boueux au fond des cuves plombées où s'est opérée la dissolution de la crème de tartre.

Une fois la dissolution finie et le précipité complétement déposé, le liquide des cuves est décanté dans une seule et même cuve C en bois, doublée en plomb également, et pouvant contenir 2 ou 3,000 litres de liquide. Dans cette cuve, où viennent se rendre toutes les solutions acides de crème de tartre, on opère d'un seul coup, au moyen de la chaux, la décomposition du bitartrate de potasse en tartrate neutre de chaux, insoluble, et en potasse qui se combine immédiatement avec l'acide chlorydrique pour former du chlorure de potassium, qui reste en dissolution. Un agitateur à palettes P est disposé au centre de la cuve, et le mouvement horizontal lui est imprimé par une transmission A de la machine à va-



peur de l'usine; il doit remuer la masse liquide d'une façon continue pendant tout le temps que dure la décomposition de la crème de tartre. En même temps, un serpentin en plomb qui contourne le fond de la cuve y amène la vapeur d'un générateur et élève jusqu'à l'ébullition la température du liquide.



Fig. 247.— Appareil pour la décomposition du tartre.

Auprès de cette cuve à décomposition, l'ouvrier chargé de l'opération prépare son lait de chaux dans de petits tonneaux de capacité connue. Il emploie dans ce but de la chaux éteinte, tamisée, préparée avec le plus grand soin; la quantité en est pesée pour chaque opération et calculée chaque jour d'après la valeur que l'analyse à fait reconnaître au tartre brut. Le liquide étant à l'ébullition, et bien en mouvement grâce à l'agitateur, l'ouvrier verse, par l'une des ouvertures du couvercle, un des tonneaux de lait de chaux; puis un second, et ainsi de suite; ces additions successives n'ont lieu que peu à peu, à des espaces assez éloignés, et lorsque l'on reconnaît que la charge précédente a complétement réagi. On continue ainsi jusqu'à ce que la décomposition soit terminée, ce qu'on reconnaît en vérifiant avec un papier rouge de tournesol l'état d'alcalinité de la liqueur. La précipitation et la trituration doivent durer un jour entier; c'est d'ailleurs le point le plus délicat de toute cette fabrication. Lorsque la décomposition est terminée, on laisse refroidir la cuve jusqu'au lendemain matin; elle renferme alors un précipité de tartrate neutre de chaux blanc, cristallin, que surnage une solution de chlorure

de potassium; on décante au moyen d'un robinet de vidange R placé un peu au-dessus du niveau qu'atteint le dépôt de tartrate de chaux; le liquide qui s'écoule ainsi est évaporé dans le but d'en extraire le chlorure de potassium, qui est ensuite vendu pour la fabrication de la potasse ou du salpêtre.

Cette décantation ne peut séparer complètement le tartrate de chaux de la solution de chlorure de potassium; aussi lui fait-on subir plusieurs lavages. Dans ce but, on le place dans des caisses en bois faisant fonction de filtres; celles-ci ont environ 1 mètre 50 cent. de côté, et 50 cent. de profondeur; leur fond est percé d'un grand nombre de petits trous, et recouvert d'un drap de lin écru; c'est sur celui-ci qu'on jette le tartrate humide; à chaque filtre correspond un robinet d'eau froide sous lequel se trouve un panier destiné à diviser le jet et à le répartir sur toute la masse; on fait ainsi subir deux ou trois lavages successifs au tartrate de chaux et l'on ne s'arrête que lorsqu'on reconnaît que tout le chlorure de potassium est enlevé.

Après avoir ainsi combiné avec la chaux tout l'acide tartrique du tartre brut, et l'avoir amené à l'état de précipité neutre et insoluble, on isole l'acide tartrique en décomposant ce tartrate de chaux au moyen de l'acide sulfurique hydraté, qui, en laissant toute la chaux à l'état de sulfate insoluble, met en solution dans l'eau l'acide tartrique devenu libre.

Pour réaliser cette nouvelle décomposition, le tartrate de chaux bien lavé est porté dans des cuves en plomb d'une capacité de 5 à 6 hectolitres; où l'on ajoute de l'eau, puis de l'acide sulfurique en quantité calculée d'après le poids de tartrate de chaux introduit. La vapeur arrive dans ces cuves à la partie inférieure au moyen de serpentins en plomb, elle échauffe la masse, la met en mouvement, et par suite aide à la réaction. En même temps un ouvrier remue fréquemment la masse avec un long bâton. Au bout de deux ou trois heures de chauffe, on laisse refroidir; le sulfate de chaux se dépose; quand sa précipitation est terminée, la solution d'acide tartrique est décantée au moyen de siphons; mais, au lieu d'être immédiatement évaporée et conduite à cristallisation, elle est, au moyen de seaux en cuivre, reportée dans une autre cuve, où elle remplace l'eau nécessaire pour une autre décomposition; au sortir de celle-ci elle est encore portée sur une nouvelle cuve, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'elle soit le plus concentrée possible. En opérant ainsi d'une manière méthodique, on économise considérablement le combustible qu'exige ensuite l'évaporation des li-

queurs. Quant au sulfate de chaux déposé, il est porté sur des filtres semblables à ceux que nous avons précédemment décrits, et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne possèdent plus la moindre acidité. Celles-ci sont, bien entendu, reportées au lieu d'eau pure, aux cuves de décomposition par l'acide sulfurique.

La concentration des solutions d'acide tartrique ainsi obtenues s'opère dans des chaudières en plomb longues et peu profondes, supportées par des caisses formées de plaques de fonte sous lesquelles la vapeur circule. La température est maintenue aussi basse que possible, et n'atteint point l'ébullition, pour éviter la décomposition de l'acide tartrique; aussi la dépense de combustible est-elle extrêmement considérable, et évalue-t-on à 1,000 kil. de houille la quantité nécessaire pour obtenir 100 kil. d'acide tartrique. Lorsque la liqueur marque à l'aréomètre un degré suffisant, et qu'on commence à voir se former à la surface du liquide de petites vessies, on la décante au moyen de seaux en cuivre et on la verse dans des cristallisoirs en bois doublés de plomb. Ceux-ci ont la forme d'un tronc de cône renversé, et peuvent contenir de 300 à 400 litres de liquide environ; on y verse d'abord de l'acide sulfurique à 40° Baumé, dans la proportion de 3 à 4 pour 100 du poids du liquide à cristalliser, puis on ajoute celui-ci; on ferme immédiatement le cristallisoir au moyen d'un couvercle en bois, on l'entoure d'une couverture en laine, puis on l'abandonne au repos pendant 5 ou 7 jours, suivant l'état de la température ambiante. Par cette première cristallisation, on obtient l'acide légèrement coloré; on l'enlève et on le laisse égoutter dans des cônes renversés en bois ouverts par le sommet. Une deuxième cristallisation, opérée ensuite de la même manière que la précédente, le fournit à l'état de cristaux blancs et volumineux, qu'il suffit de laver avec un peu d'eau pure, pour leur enlever les traces d'acide sulfurique dont leur surface est toujours imprégnée.

### MÉTHODES PROPOSÉES OU EMPLOYÉES POUR LA DÉCOMPOSITION DU TARTRE.

Ainsi que nous l'avons dit déjà, c'est seulement par le procédé de dissolution du tartre que diffèrent les diverses fabrications d'acide tartrique; les autres phases du procédé que nous venons de décrire restent les mêmes.

La méthode habituelle de dissolution du tartre est longue et dispendieuse, l'eau est le seul agent; on opère comme il suit:

Dans l'eau bouillante, on projette 10 pour 100 environ de son poids de tartre brut. Lorsque la dissolution est complète, on sature cette liqueur bouillante par un lait de chaux comme précédemment; mais dans ce cas, la moitié seulement de l'acide tartrique se précipite à l'état de tartrate neutre de chaux, d'après la formule.

| 2(Tr,KO,HO) | + | 2CaO | = | Tr,2KO | + | Tr,2CaO | + | 2HO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bitartrate de potasse. | | Chaux. | | Tartrate neutre de potasse. | | Tartrate neutre de chaux. | | Eau. |

Le tartrate neutre de potasse qui s'est ainsi formé ne peut être à son tour décomposé que si l'on verse dans la liqueur une solution de chlorure de calcium, qui précipite l'acide tartrique restant à l'état de tartrate de chaux neutre.

| Tr, 2KO | + | 2CaCl | = | Tr,2CaO | + | 2KCl |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tartrate neutre de potasse. | | Chlorure de calcium. | | Tartrate neutre de chaux. | | Chlorure de potassium. |

Une fois celui-ci obtenu le reste des opérations marche comme ci-dessus; mais il est facile de se rendre compte des désavantages que cette méthode présente sur la première, elle entraîne, en effet, de grandes dépenses de combustible et ne permet que par des cristallisations successives et nombreuses l'élimination de la matière colorante.

Une autre méthode consiste à ajouter au tartre brut mélangé avec l'eau qui doit le dissoudre un équivalent d'alcali, qui transforme le bitartrate de potasse en tartrate neutre, corps beaucoup plus soluble dans l'eau que le premier. Ce procédé présente deux inconvénients, celui d'exalter, grâce à l'alcalinité des solutions la couleur rouge du tartre brut et celui d'exiger, pour la décomposition, au lieu de chaux du chlorure de calcium, corps de minime valeur, il est vrai, mais dont on ne peut toujours se procurer les quantités nécessaires.

Enfin on a cru pouvoir isoler l'acide tartrique en chauffant directement le tartre brut avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique; mais il n'est pas à notre connaissance que ce procédé ait jamais réussi, et nous ne croyons pas qu'on soit parvenu à séparer ainsi l'acide tartrique du chlorure de potassium formé.

### RAFFINAGE DU TARTRE BRUT.

C'est aux environs de Montpellier qu'est concentrée cette industrie, que les Vénitiens ont également connue il y a longtemps. Elle s'opère de la manière suivante : On prend le tartre

grenu, et après l'avoir pulvérisé, on en sature de l'eau portée dans de vastes chaudières au degré de l'ébullition ; après deux ou trois heures de chauffe, on laisse refroidir ; au bout de deux ou trois jours on décante la dissolution surnageant le dépôt boueux qui s'est formé, et on la porte dans des terrines évasées. Il se précipite sur les parois une couche assez épaisse de cristaux de bitartrate de potasse, débarrassés d'une partie de leur principe colorant.

On dissout ces cristaux dans l'eau bouillante, dans laquelle on a délayé 4 à 6 parties de terre argileuse et autant de noir animal pour 100 parties de sel ; on évapore jusqu'à formation d'une pellicule à la surface, et on laisse refroidir dans des chaudières coniques pendant huit jours ou plus, suivant la température. La matière colorante qui a formé avec l'alumine de l'argile une laque insoluble se dépose au fond de la chaudière en même temps que le noir animal, et l'on obtient contre les parois de beaux cristaux incolores, qu'on expose pendant quelques jours, à l'action du soleil, sur des toiles, pour les dessécher et leur donner le dernier degré de blancheur.

### USAGES DE L'ACIDE TARTRIQUE.

Les industries qui consomment les plus grandes quantités d'acide tartrique sont la teinture et l'impression sur tissus, la confection des eaux gazeuses artificielles, etc. Il est presque inutile de rappeler que la thérapeutique fait un grand usage des tartrates, et principalement de l'émétique, du sel de seignette, etc.

## II. ACIDE CITRIQUE.

Nous avons rapproché l'acide citrique de l'acide tartrique, non-seulement à cause des analogies chimiques que présentent ces deux corps, mais aussi parce que le procédé d'extraction de l'acide citrique est à peu de chose près identique à celui de l'acide tartrique.

Pour préparer cet acide, on commence par exprimer le jus des citrons, puis on le laisse fermenter ; par cette opération, les matières qui rendaient le jus visqueux se séparent, et viennent former à la surface des pellicules vertes qu'on enlève ; c'est là la seule différence entre les deux procédés ; à partir de ce moment on peut dire qu'ils sont copiés l'un sur l'autre. En effet, le jus acide ainsi fermenté est traité à l'ébullition par un lait de chaux, jusqu'à ce que la liqueur soit alcaline ; tout l'acide citrique est ainsi préci-

pité à l'état de citrate de chaux ; ce sel, après qu'on l'a laissé reposer et lavé, est traité par un équivalent d'acide sulfurique hydraté, qui forme du sulfate de chaux et laisse l'acide citrique en dissolution. Celle-ci est évaporée à la vapeur dans des chaudières en plomb, mise à cristalliser, et les cristaux sont purifiés par une deuxième cristallisation dans l'eau. Comme pour l'acide tartrique, toutes ces réactions ont lieu dans des appareils en plomb, les seuls qui résistent à l'action de ces acides.

L'acide citrique est principalement employé dans la fabrication des limonades, des eaux gazeuses artificielles; le citrate de magnésie est aujourd'hui employé comme purgatif.

---

## CHAPITRE III.—ACIDE PRUSSIQUE ET PRUSSIATES.

### I. THÉORIE DE LEUR FORMATION.

On désigne sous le nom impropre de *prussiates,* sous celui plus juste de *cyanures doubles*, des corps à composition complexe, dont il est indispensable de rappeler le mode théorique de formation, avant d'en exposer la fabrication industrielle.

Lorsqu'on calcine, à l'abri de l'air, des matières animales formées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, celles-ci subissent une décomposition compliquée, mais dont le produit résultant final est une masse spongieuse de charbon dans laquelle l'analyse fait reconnaître la présence d'une certaine quantité d'azote, et à laquelle on donne le nom arbitraire de *charbon azoté.* Si l'on prend ce charbon particulier, et si on le chauffe avec de la potasse ou du carbonate de potasse, une synthèse remarquable s'accomplit; une partie du carbone s'unit à l'azote que renferme la masse pour engendrer du cyanogène, $C^2Az$. Celui-ci se combine à son tour avec une quantité équivalente de potassium, mise en liberté par l'action réductrice du charbon, de telle sorte que la masse calcinée renferme, outre le carbonate de potasse, une certaine quantité de cyanure de potassium, $C^2AzK$. Si le cyanogène, au moment où il prend ainsi naissance, rencontre non-seulement de la potasse, mais encore du fer métallique, celui par exemple du vase où s'opère la fusion, il s'y combine partiellement pour former du protocyanure

de fer, $C^2AzFe$, et l'on voit alors les deux cyanures se combiner pour former un cyanure double de potassium et de fer, le cyanoferrure de potassium $(C^2AzFe)\,2(C^2AzK)$ ou prussiate jaune de potasse dont les propriétés ont été précédemment décrites (Voy. *Introduction, Notions de chimie*, p. 175).

C'est ce composé qui sert de point de départ à la préparation de l'acide prussique (cyanhydrique), des cyanures en général, et du prussiate rouge ou cyanoferride de potassium en particulier. C'est aussi, de beaucoup, le plus important parmi les composés de cette classe; c'est donc sur lui que nous fixerons d'abord notre attention.

## II. CYANOFERRURE DE POTASSIUM OU PRUSSIATE JAUNE.

Les matières animales azotées employées à la fabrication des prussiates sont de trois sortes : les débris de cornes, les vieilles chaussures, et enfin les chiffons de laine; quelquefois aussi, mais plus rarement, on emploie le sang desséché et diverses autres matières, telles que des résidus d'objets en crin, en écaille, etc., des rognures de cuir, etc.

L'azote que renferment ces diverses matières, et qui doit se combiner au carbone pour former le cyanogène, peut entrer dans la réaction sous deux états différents, selon que la matière est mise en contact avec la potasse à l'état de charbon azoté ou à l'état brut. Les résultats de la fabrication diffèrent naturellement suivant que l'on emploie l'un ou l'autre de ces moyens; mais on ne peut dire d'une manière absolue que l'un soit plus avantageux que l'autre, car leur valeur se trouve intimement liée aux cours des sels ammoniacaux et des prussiates, ainsi que nous allons le voir.

Dans le premier cas, lorsqu'on veut employer le charbon azoté, on commence par calciner dans des cornues ou des cylindres en fonte les matières animales en les maintenant à l'abri de l'air pour éviter la combustion; ces cylindres ou cornues (Voy. *Charbon animal*, CHA.) sont munis à leur partie supérieure de tuyaux abducteurs qui se rendent dans un barillet, et de là dans des épurateurs où les gaz provenant de la calcination abandonnent une grande quantité de sels ammoniacaux, que l'on recueille ensuite, et dont l'on tire un parti plus ou moins avantageux. Lorsqu'au contraire on mêle directement la matière azotée à l'alcali fondu, l'on ne doit plus penser à recueillir les sels ammociacaux, car le passage des gaz à travers les barillets et

épurateurs entraverait l'énergie de la réaction; mais, d'un autre côté, dans cette circonstance, la quantité d'azote dégagé à l'état d'ammoniaque est moindre que dans le premier cas; une quantité plus considérable se fixe sur le charbon pour former du cyanogène. De telle sorte qu'en employant le charbon azoté, on obtient des sels ammoniacaux, mais moins de prussiate, tandis qu'en se servant de la matière brute, on perd les sels ammoniacaux, mais on recueille une quantité de prussiate plus considérable. C'est d'après la comparaison entre les prix de vente de l'un et l'autre de ces produits, et en tenant compte de leurs rendements respectifs, que le fabricant se décide à employer l'une ou l'autre de ces deux méthodes.

En général, on pratique la première dans des cornues en fonte, et la seconde, qui appartient surtout à la grande fabrication, dans des fours dont la sole est en fonte épaisse. La cornue dans le premier cas, la sole du four dans le second, sont destinées à fournir le fer nécessaire à la réaction et à la formation du prussiate jaune.

### FABRICATION DANS LES CORNUES.

Lorsque les matières animales ont été bien calcinées, ainsi qu'il a été dit plus haut, le charbon azoté qu'elles ont fourni est pulvérisé sous des meules, puis mélangé sous ces mêmes meules avec de la potasse perlasse d'excellente qualité. Quelquefois, au lieu de mélanger à sec, on incorpore le charbon à une solution sirupeuse de potasse, de manière à obtenir une pâte que l'on dessèche avant de l'introduire dans la cornue. On obtient ainsi un mélange plus intime. Les proportions relatives de potasse et de charbon varient naturellement avec la richesse de celui-ci en azote; mais, en général, la quantité de charbon employé doit être à peu près double du poids de la potasse. Lorsque le mélange est bien intime, on en remplit, à moitié de son volume, une cornue en fonte C, de forme ovoïde, et dont les parois sont épaisses de 3 à 4 cent. (fig. 248). Cette cornue qui, suivant les usines, présente des dimensions et même des formes variables, est placée dans un fourneau en maçonnerie où elle occupe une position telle que son grand axe est légèrement incliné d'avant en arrière. Elle est supportée, dans cette maçonnerie, d'un côté, par un tourillon T, d'un autre, par deux saillies S, S', venues à la fonte sur le col de la cornue, lequel est cylindrique, et placé dans le prolongement du grand axe. Le foyer F se trouve placé

en arrière, et les produits de la combustion se dégagent en O.

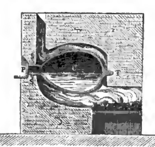



Fig. 248.—Fabrication du prussiate jaune dans les cornues.

La disposition particulière donnée à la cornue permet de la faire tourner sur le tourillon T, de manière à faire occuper successivement à toutes les parties de la surface la place du fond; cette disposition est très-avantageuse, et même nécessaire au point de vue économique. En effet, la cornue, ainsi que nous l'avons déjà dit, est chargée de fournir le fer nécessaire à la réaction; par suite elle se dissout, s'use en certains endroits, et cette usure se manifestant par des perforations dans la partie occupée par le mélange, elle se trouverait bientôt hors de service, si, en la faisant tourner, on ne changeait les rôles des différentes parties de la surface. Quant aux trous ainsi produits, et qui se trouvent naturellement transportés à la partie supérieure, on les bouche avec une plaque de tôle lutée.

Le mélange est donc introduit dans la cornue de manière à occuper la moitié de son volume; cela fait, on en bouche l'orifice au moyen d'une plaque P, et l'on élève la température au rouge vif. De temps en temps, tous les quarts d'heure environ, on enlève la plaque P pour brasser le mélange au moyen d'un ringard; à ce moment les gaz combustibles développés par la réaction se dégagent et viennent s'enflammer à l'orifice. On continue le feu jusqu'à ce qu'en enlevant la plaque P, ce phénomène ne se produise plus; l'opération est alors terminée, elle a exigé six à sept heures. Avec un râteau on retire de la cornue la masse pâteuse qu'elle renferme, et on la soumet, comme nous le dirons bientôt, à un lessivage méthodique pour en retirer le prussiate de potasse. Pendant ce temps, et sans laisser refroidir, on enfourne dans la cornue rouge une nouvelle quantité de mélange.

#### FABRICATION DANS LES FOURS.

Sur une assise solide en maçonnerie est fixée une cuvette horizontale en fonte, de forme circulaire, et portant en avant une échancrure par laquelle la cuvette se prolonge en une sorte de

canal moins large qu'elle, et dont le fond se redresse jusqu'au niveau de la porte du four. Cette disposition a pour but d'obtenir une cavité fermée, et dont on puisse cependant, grâce au plan incliné ainsi obtenu, retirer à l'aide d'un ringard les substances qui y sont contenues. Cette cuvette est d'une grande épaisseur et d'un poids considérable; elle mesure, en effet, 1 mètre 50 à 2 mètres de diamètre; l'épaisseur des bords est de 10 cent. environ; celle du fond dépasse 30 cent. La profondeur de la cavité est de 20 cent. environ.

Le four dans lequel on scelle cette cuvette est à réverbère (fig. 248); il porte deux ouvertures, l'une, en avant, par où sort

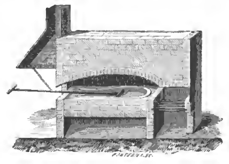


Fig. 249.—Fabrication du prussiate jaune dans les fours.

la partie saillante de la cuvette, l'autre en arrière, par où pénètre la flamme produite dans le foyer. Au-dessus de la porte du four s'élève une hotte en bois qui entraîne la fumée et les gaz dégagés pendant la réaction. L'opération est conduite de la manière suivante: on place d'abord, dans la cuvette, 100 kilogr. de carbonate de potasse, et l'on chauffe jusqu'à ce que celui-ci soit en fusion. Lorsque ce résultat est atteint, la masse se trouve au rouge vif, et on laisse tomber le feu; car, à partir de ce moment, la décomposition de la matière animale développe une chaleur suffisante pour la réaction. Lors donc que le carbonate de potasse est en fusion, un ouvrier, placé devant la porte du four, projette, peu à peu, dans la masse fondue, 160 kilogr. de matière animale brute; lorsqu'il en a jeté deux ou trois pelletées, il fait mouvoir un râteau en fer, à long manche, retenu à la hotte par une chaîne, et au moyen du mouvement d'aller et venue qu'il lui imprime, il force la matière animale à s'immerger dans le bain de potasse fondue.

En arrivant à la surface de ce bain, la matière animale brûle avec flamme; elle perd en brûlant une certaine quantité de corps azotés; mais l'on ne peut songer à les recueillir, car leur condensation entraverait le tirage; puis, après avoir ainsi brûlé, transformée en charbon azoté, elle est, autant que possible, immergée dans l'alcali; là, elle se dissout et se transforme en carbonate et en cyanure. Lorsque toute la matière animale a été ajoutée, l'ouvrier continue à brasser la masse pendant deux heures environ; puis, ravivant le feu du foyer, il la maintient encore pendant quelques heures au rouge, de manière que la chauffe totale dure cinq à six heures environ. Il défourne alors, au moyen d'un râcloir, et fait tomber la masse fondue dans un petit chariot en tôle semblable à ceux employés au défournement de la soude. Le pain ainsi obtenu doit fournir environ 20 kilogr. de prussiate.

### CRISTALLISATION DU PRUSSIATE JAUNE.

Quelle que soit la méthode employée, l'extraction du prussiate jaune s'opère de la même façon, par le lessivage à l'eau de la masse fondue que l'on a retirée de la cornue ou du four. Cette opération s'opère à chaud d'abord, dans de grandes chaudières en tôle où l'on projette les pains concassés, et que l'on chauffe directement à feu nu. Après quelques heures d'ébullition on laisse reposer, on décante, puis on charge à la pelle, dans des hottes, le résidu solide que les ouvriers vont jeter dans de grandes cuves en bois où le lessivage continue à froid. De là, toutes les liqueurs réunies sont conduites dans des réservoirs, et l'on procède à leur concentration. Celle-ci s'effectue dans de grandes cuves plates de 4 à 5 mètres de long, 2 mètres de large et 50 centimètres de profondeur, chauffées à feu nu, et simplement couvertes avec des planches. Quand la dissolution est parvenue au point convenable de concentration, on ouvre des robinets que portent ces chaudières à la partie inférieure, et on laisse couler la liqueur chaude dans les cristallisoirs. Ceux-ci sont faits de feuilles de tôle assemblées et rivées; ils ont la forme de cylindres terminés à la partie inférieure par une calotte sphérique, et mesurent environ 8 mètres cubes. Ils sont placés dans des endroits frais et à température uniforme. On laisse pendre dans l'intérieur du liquide de grosses ficelles, et les cristaux jaunes de prussiate se déposent tant sur celles-ci que sur les parois; la durée de la cristallisation varie naturellement avec la température; dans les circonstances ordinaires, elle dure huit jours.



Au bout de ce temps, on laisse écouler les eaux mères, et l'on enlève les cristaux; ceux qui se sont déposés sur les ficelles, et qui sont nets et isolés, forment ce qu'on appelle des *bouquets*; on les conserve sous cet état; ceux au contraire qui se sont déposés sur les parois sont placés dans des entonnoirs en bois où on les laisse égoutter; on les redissout ensuite, et on abandonne la solution à une nouvelle cristallisation conduite de la même façon que la première. Les cristaux ainsi obtenus sont concassés, puis tamisés, les morceaux seuls sont livrés au commerce, la poudre est dissoute de nouveau.

Les résidus du lessivage, après qu'on en a retiré tout le prussiate qui s'y trouvait contenu, renferment encore les deux tiers de la potasse employée, partie à l'état de sulfure de potassium, partie à l'état de carbonate de potasse; pour les utiliser on les abandonne à l'air en tas, de manière à transformer par l'oxydation le sulfure de potassium en sulfate de potasse; puis on leur fait subir un lessivage méthodique pour en retirer le carbonate et le sulfate de potasse.

### III.—CYANOFERRIDE DE POTASSIUM OU PRUSSIATE ROUGE.

La fabrication ou mieux la préparation de ce produit, car elle n'a jamais lieu que sur une échelle assez restreinte, s'effectue, dans l'industrie, par un procédé identique à celui qu'on emploie dans le laboratoire. La dimension des appareils varie seule. Le prussiate jaune, dissous dans une quantité d'eau suffisante, est placé dans des vases cylindriques en plomb contenant environ 500 litres; au moyen de tubes en plomb, on dirige dans cette solution un courant de chlore lavé à l'eau; on continue l'action du courant jusqu'à ce qu'en prenant une portion de la liqueur on trouve qu'elle ne donne plus de précipité bleu avec les sels de peroxyde de fer, ce qui indique que l'oxydation du prussiate jaune est terminée. Lorsque ce résultat est atteint, on dirige la solution dans des chaudières en plomb que l'on chauffe au moyen de la vapeur d'eau; puis on fait cristalliser par la même méthode que nous venons de décrire pour la cristallisation du prussiate jaune.

M. Possoz a remarqué que lorsqu'on fait agir un courant de chlore sec sur le prussiate jaune de potasse, celui-ci se laisse aisément pénétrer par le gaz et se transforme peu à peu en prussiate rouge. Partant de cette donnée, ce chimiste a proposé de préparer directement le prussiate rouge en plaçant le sel jaune dans des

chambres cloisonnées, analogues à celles employées pour la fabrication du chlorure de chaux, et dans lesquelles pénètre un courant de chlore. Mais nous ne savons si ce procédé a été appliqué industriellement.

## IV.—CYANURE DE POTASSIUM.

L'argenture et la dorure d'une part, la photographie d'une autre ont, dans ces dernières années, fait du cyanure de potassium un produit important.

Deux méthodes, basées toutes deux sur la décomposition du prussiate jaune de potasse sous l'influence de la chaleur, peuvent être employées pour la préparation de ce corps; la première, due à Robiquet, consiste dans une simple calcination; la seconde, due à MM. Rodgers, et publiée par M. Liebig, repose sur la décomposition du même corps sous l'influence de la chaleur, et en présence d'un excès de carbonate de potasse. Ni l'une ni l'autre d'ailleurs ne donnent un produit chimiquement pur; celui-ci est presque toujours souillé d'une quantité plus ou moins grande de carbonate de potasse, et MM. Fordos et Gelis ont seuls pu, jusqu'ici, en apportant à la première quelques heureuses modifications, obtenir du cyanure de potassium à peu près pur.

La fabrication de ce composé est, d'ailleurs, et dans tous les cas, fort délicate; les produits doivent être parfaitement secs, l'opération doit être conduite uniquement dans des vases de fonte ou de fer; enfin la chaleur doit être soigneusement calculée et ménagée.

D'après les recherches de MM. Fordos et Gelis, la méthode de Robiquet, modifiée par Geiger, est celle qui fournit les meilleurs résultats. On la pratique de la manière suivante : On prend du cyanoferrure de potassium cristallisé, on le dessèche en le chauffant sur une plaque de tôle, jusqu'à ce qu'encore chaud il paraisse jaunâtre, et fournisse par le refroidissement une matière d'un blanc sale. Après avoir été ainsi desséché, le cyanoferrure est réduit en poudre, puis introduit et tassé dans un creuset en fonte ou en fer; celui-ci est fermé au moyen d'un couvercle, puis soumis à l'action d'une chaleur rouge modérée. Sous l'influence de cette température, le prussiate se décompose, le cyanogène combiné au fer est détruit et donne naissance à un dépôt abondant de carbure de fer, tandis que le cyanure de potassium primitivement combiné au cyanure de fer reste à l'état de liberté. Grâce à cette réaction, la matière pulvérulente est bientôt remplacée par une masse de cyanure de potassium fondu, mélangée de carbure

de fer solide. Pour reconnaître si la décomposition est complète, on introduit de temps en temps dans le creuset une baguette de verre : si la substance qui adhère à celle-ci prend par le refroidissement l'aspect blanc et mat de la porcelaine, on juge que la transformation est terminée. On enlève alors le creuset du feu, on le laisse quelques instants en repos pour laisser déposer tout le carbure de fer solide dont quelques flocons nagent au sein du cyanure fondu, puis on coule celui-ci sur des plaques de marbre ou de métal poli. Quelquefois, pour couler le cyanure fondu, on le fait passer à travers un tamis de toile métallique, qui lui fait subir une sorte de filtration, et arrête les matières infusibles que le creuset peut renfermer. Il faut éviter de laisser trop longtemps en contact le cyanure fondu et le carbure de fer, car l'expérience démontre qu'il se reforme ainsi une certaine quantité de cyanoferrure de potassium.

Le procédé de MM. Rodgers, qu'a fait connaître M. Liebig, a pour but, d'après les auteurs, d'éviter la perte du cyanogène combiné au fer, et cela grâce à l'addition d'une certaine quantité de carbonate de potasse ; mais, d'après MM. Fordos et Gelis, ce résultat est loin d'être atteint. De cette manière, en effet, on obtient au coulé une masse plus volumineuse, mais celle-ci est beaucoup plus impure que le produit obtenu par le procédé de Robiquet, et cette impureté doit être attribuée à la décomposition du carbonate de fer, qui se produit dans la réaction, et se transforme en fer métallique. Néanmoins, comme ce procédé est encore employé par un certain nombre de fabricants de produits chimiques, nous le décrirons avec les mêmes détails que le précédent.

On réduit en poudre fine 8 parties de prussiate jaune de potasse jaune que l'on fait sécher fortement, et que l'on mélange intimement avec trois parties de carbonate de potasse aussi sec que possible. Ce mélange est introduit par petites quantités dans un creuset de fonte, préalablement porté au rouge sombre. Toute la matière étant ajoutée, on prolonge l'action du feu jusqu'à ce que la masse fondue présente par le refroidissement l'aspect de la porcelaine, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut. Lorsque ce point est atteint, on retire du feu, on laisse reposer jusqu'à ce que l'ébullition soit terminée, et que le fer métallique soit déposé au fond du creuset, puis on procède à la coulée de la même manière que ci-dessus.

Le cyanure de potassium fondu doit être conservé dans des vases hermétiquement bouchés, car, au contact de l'air, il tombe

rapidement en déliquescence et se transforme en carbonate de potasse.

## V.—MÉTHODES DIFFÉRENTES PROPOSÉES POUR LA FABRICATION DES PRUSSIATES.

A côté des méthodes que nous venons d'exposer, nous devons décrire plusieurs essais tentés dans le but d'obtenir des prussiates sans employer les matières animales dont nous avons parlé.

Un certain nombre de ces nouveaux procédés sont basés sur le même principe que la méthode précédente, c'est-à-dire sur la combinaison du carbone avec l'azote sous l'influence de la chaleur, et en présence d'un alcali; ils ne varient entre eux que par le mode de production de l'azote.

Les premières tentatives industrielles faites dans ce sens l'ont été par M. Kulhmann. En 1838, ce chimiste a reconnu qu'en dirigeant un courant d'ammoniaque sur le charbon porté au rouge, on voyait une partie du gaz se décomposer pour engendrer de l'acide cyanhydrique qui, se combinant avec l'ammoniaque en excès, fournissait parmi les produits de la réaction du cyanhydrate d'ammoniaque. De même, en dirigeant le gaz ammoniac sur un mélange de charbon et de potasse porté au rouge, il a obtenu du cyanure de potassium.

M. Jacquemyns, partant du même principe, a cherché à tirer parti, pour la préparation des cyanures, des gaz combustibles développés pendant la carbonisation des os en vase clos, et qui renferment une assez grande quantité d'azote. Dans ce but, il a dirigé ces gaz au sortir de la cornue, dans un tube chauffé au rouge et renfermant de la potasse. Dans cette circonstance encore, le charbon et l'azote se sont combinés, et l'on a obtenu du cyanure de potassium.

M. Delaunay, d'une part (1842), M. Karmrodt, d'une autre (1858), ont cherché à donner à la même idée la sanction de la pratique. L'un et l'autre ont dirigé à travers des cylindres chauffés au rouge, et renfermant du charbon, de la potasse et quelquefois du nitre, les produits volatils fournis par la calcination en vases clos des matières animales (laines, cuirs, cornes, etc.), susceptibles de fournir un charbon azoté employé ensuite à la fabrication du prussiate par la méthode ordinaire. D'après un long mémoire de M. Karmrodt inséré au *Bulletin de la Société d'encouragement*, l'emploi de cette méthode permettrait d'utiliser la moitié ou le tiers au moins de l'azote contenu dans les matières animales, tandis

qu'avec la méthode ordinaire on ne peut en utiliser plus du sixième ou du cinquième.

Ces essais présentent un grand intérêt; cependant, jusqu'ici, ils ne paraissent pas avoir été la base d'une fabrication industrielle.

Il n'en a pas été de même d'un procédé découvert, il a quinze ans, par MM. Possoz et Boissière, et qui fut alors expérimenté sur une très-grande échelle. L'élégance et la simplicité de ce procédé avaient fixé sur lui, à cette époque, l'attention des chimistes et des industriels; mais, malheureusement, des difficultés manufacturières en ont empêché le succès. Son principe consiste à puiser dans l'air atmosphérique l'azote nécessaire à la formation du cyanure; celui-ci prend ensuite naissance lorsque l'azote arrive au contact d'un mélange de charbon et de potasse porté à la température blanche. L'appareil construit par MM. Possoz et Boissière, pour réaliser cette idée, comportait d'abord des cylindres remplis de tournures de fer chauffées, sur lesquelles l'air atmosphérique abandonnait son oxygène; ainsi amené à l'état d'azote, le gaz traversait ensuite des cornues en terre réfractaire renfermant un mélange de charbon et de potasse, au sein duquel se formait le cyanure. Mais c'est là précisément que les inventeurs ont rencontré des difficultés qu'ils n'ont pu surmonter; en effet, la température nécessaire était tellement élevée, que les cornues en terre ne pouvaient résister et entraient en fusion; en outre, cette méthode exigeait d'énormes dépenses de combustible que ne compensait pas l'économie résultant de la suppression de la matière animale. Elle a néanmoins été industriellement tentée pendant quelque temps, mais l'élévation du prix de revient a dû y faire renoncer. Depuis cette époque, MM. Possoz et Boissière ont proposé des modifications qui amélioreraient sans doute les résultats, mais qui jusqu'ici n'ont pas été expérimentées en grand; elles consistent dans un échauffement préalable du gaz azote, et dans la substitution de fours à réverbère aux cornues.

MM. Marguerite et de Sourdeval ont fait récemment connaître une réaction nouvelle qui sera peut-être bientôt la source d'une nouvelle fabrication industrielle des prussiates. Lorsqu'on dirige un courant d'air sur de la baryte chauffée en présence d'un excès de charbon, celle-ci se transforme avec une extrême facilité en cyanure de baryum qui peut être employé directement, ou transformé par la potasse et les sels de fer en prussiate jaune de potasse.

Dans un ordre d'idées différent, on doit mentionner les travaux de M. Laming. Ce chimiste s'est proposé de préparer des prus-

siates, en tirant parti des composés cyanurés que fournit la distillation de la houille. Dans ce but il fait passer le gaz de l'éclairage dans des épurateurs renfermant des sels ou des oxydes métalliques, de l'oxyde de fer, par exemple. Là se forment des cyanures métalliques et surtout du bleu de Prusse, qu'il suffit de traiter par une solution de potasse ou par l'eau de chaux pour obtenir un cyanoferrure alcalin. A la même époque (1850), M. Krafft a fait connaître un procédé offrant avec celui de M. Laming une assez grande analogie.

M. Lucien Dusart a aussi fait récemment connaître une méthode qui se propose le même but, et qui est basée sur la substitution de l'oxychlorure de calcium à la chaux dont fait usage M. Laming; celle-ci présente l'inconvénient de dissoudre une certaine proportion de soufre, tandis que l'oxychlorure de calcium est entièrement exempt de ce défaut.

Quoi qu'il en soit, la seule méthode industriellement employée jusqu'ici pour la fabrication des cyanures est celle que nous avons décrite en premier lieu, et qui consiste à calciner des matières animales au contact de la potasse; c'est ainsi qu'on fabrique tout le prussiate jaune employé dans l'industrie.

### VI.—USAGES.

Les usages des cyanures sont répandus; le prussiate jaune principalement trouve dans la fabrication du bleu de Prusse et dans la teinture (Voy. *Couleurs*, COU.) un emploi très-considérable; il est aussi entre les mains des chimistes, de même que le cyanoferride, ou prussiate rouge, un réactif d'analyse très-précieux. Le cyanure de potassium sert pour la formation des bains de dorure et d'argenture galvanique; (Voy. *Dépôts métalliques*, DÉP.) la photographie l'emploie comme fixateur (Voy. *Photographie*, PHO.), etc.

---

## CHAPITRE IV.—ACIDE OXALIQUE.

---

### I.—DIFFÉRENTES SOURCES D'ACIDE OXALIQUE.

Les arts emploient depuis longtemps un composé désigné sous le nom de *sel d'oseille* et qui n'est autre que le sel acide formé par la combinaison d'un équivalent de potasse avec deux équiva-

lents d'acide oxalique. C'est en Allemagne, dans la Souabe principalement, qu'avait lieu autrefois la préparation du sel d'oseille ou bioxalate de potasse. Extrait de certains végétaux à suc acide, il ne donnait lieu qu'à de petites exploitations et n'arrivait qu'en minime quantité sur les divers marchés de l'Europe. Il n'en est plus de même aujourd'hui ; les besoins de l'industrie, ceux de la teinture et de l'impression notamment, exigent des quantités relativement considérables d'acide oxalique. Pour les produire, la chimie ne fait plus appel aux végétaux ; le faible rendement de ceux-ci, la main-d'œuvre considérable que nécessite leur traitement rendent trop dispendieuse et trop lente à la fois l'extraction des oxalates qu'ils renferment.

C'est à l'aide de deux réactions chimiques remarquables, bien différentes d'ailleurs l'une de l'autre, qu'a lieu aujourd'hui la fabrication de l'acide oxalique. La première, connue depuis la fin du siècle dernier, consiste à faire agir l'acide nitrique sur certaines substances neutres, telles que le sucre, l'amidon, etc.; oxydées partiellement dans ces circonstances, ces matières donnent naissance à de l'acide oxalique.

A côté de cette méthode a pris place dans ces dernières années un procédé tout différent, basé sur une autre réaction et exploité par une seule usine à Manchester. Gay-Lussac a démontré que, lorsque l'on calcine à une douce température, et au contact d'un alcali en excès, les matières neutres dont nous venons de parler, une oxydation semblable à la précédente s'accomplit et transforme partiellement ces matières en oxalates alcalins. Telle est la donnée sur laquelle a été basé le travail de l'usine dont nous parlons, travail consistant à calciner de la sciure de bois au contact d'un mélange d'alcalis et de chaux.

Nous décrirons successivement ces deux procédés, sans négliger cependant d'une manière absolue l'ancienne méthode d'extraction directe qui, quoique abandonnée aujourd'hui par suite du prix peu élevé de l'acide oxalique, n'en possède pas moins un certain intérêt historique.

## II.—EXTRACTION DIRECTE DU SEL D'OSEILLE.

Dans les cellules d'un grand nombre de végétaux, l'examen microscopique fait reconnaître la présence de cristallisations d'oxalate de chaux. Ce sel, par suite de son insolubilité absolue, ne saurait être que difficilement extrait des cellules qui le contiennent ; mais, à côté de lui, quelques plantes, presque toutes de la

même famille, renferment un suc acide dans lequel l'analyse chimique fait reconnaître des quantités relativement abondantes de bioxalate de potasse, $(C^4O^3)^2$,KO,HO. Les différentes espèces d'oseilles sont dans ce cas ; aussi est-ce à elles que, jusqu'à ces dernières années, les arts ont demandé l'acide oxalique dont ils avaient besoin.

Pendant longtemps l'*oxalis acetosella* fut le végétal choisi pour cette extraction ; mais bientôt à cette plante on substitua le *rumex acetosa*, plus riche en composés acides et par suite d'un rendement plus considérable.

Semée au mois de mars, cette plante était coupée au mois de juin ; ses feuilles étaient portées dans d'énormes mortiers en bois où elles étaient battues par un pilon que soulevait à intervalles réguliers une chute d'eau ; puis, lorsque la pulpe était convenablement réduite en pâte, le tout, marc et suc, était porté dans des cuviers en bois. Là, on ajoutait à la matière pâteuse de l'eau non calcaire, de l'eau de pluie préférablement, et on délayait le tout de manière à en faire une masse fluide que l'on abandonnait à la macération pendant cinq ou six jours. La matière était alors filtrée sur des toiles, puis pressée, et les eaux ainsi obtenues réunies ensemble. Le marc, pilé de nouveau, additionné d'une nouvelle quantité d'eau, était après une semblable macération soumis à un deuxième pressurage. Tous les liquides obtenus, après avoir subi préalablement une légère élévation de température, étaient ensuite amenés dans une grande cuve en bois où l'on procédait à leur clarification. Dans ce but, on ajoutait au liquide, par hectolitre, 500 gr. environ d'argile bien blanche et bien fine ; on brassait vivement le mélange, puis on l'abandonnait au repos. Au bout de vingt-quatre heures, un dépôt assez considérable s'était opéré ; au moyen d'un robinet de vidange, placé à quelques centimètres du fond, on décantait la liqueur claire qui le surnageait, et on la transportait dans des chaudières en cuivre de capacité variable, chauffées à feu nu et dans lesquelles on prolongeait l'évaporation jusqu'à ce qu'une legère pellicule se formant à la surface indiquât que le terme de la concentration était arrivé. On versait ensuite, au moyen de seaux, cette solution concentrée dans des terrines en grès vernissé, sur les bords desquelles elle ne tardait pas à déposer une abondante cristallisation de bioxalate de potasse. Les cristaux ainsi obtenus étaient ensuite soumis à des dissolutions et cristallisations nouvelles destinées à les purifier.

Le rendement des plantes employées à la fabrication du sel

d'oseille était d'ailleurs variable avec un grand nombre de circonstances ; cependant Chaptal croit pouvoir indiquer comme approximatifs les nombres suivants : d'après Baunach, 100 parties de *rumex acetosa* fournissent 0,764 de sel d'oseille, et d'après Savary, 100 parties d'*oxalis acetosella* ne produisent que 0,255 du même composé. Du reste, ces nombres ne présentent plus qu'un intérêt secondaire, depuis que le prix de l'acide oxalique s'est abaissé de façon à rendre impossible la culture de ces plantes et l'extraction du sel qu'elles renferment.

### III.—FABRICATION PAR L'ACIDE NITRIQUE.

Parmi les matières neutres susceptibles de se transformer en acide oxalique, sous l'influence de l'acide nitrique, celle que l'industrie choisit habituellement, comme fournissant au prix le moins élevé les meilleurs rendements, est la mélasse de cannes. Quelquefois, mais c'est là un cas assez rare, elle emploie dans le même but, des sirops de fécule, des sucres colorés, considérés comme bas produits, de la fécule et même de la glycérine.

L'oxydation de la mélasse ou du sucre, sa transformation en acide oxalique, s'opère, soit dans des vases en grès de petite dimension soit dans de grands bacs en bois doublés de plomb. Les premiers sont chauffés au bain de sable, les seconds le sont au moyen de serpentins de vapeur qui les traversent. Cette dernière disposition est de beaucoup préférable; avec elle, aucun accident, aucune rupture d'appareil n'est à craindre, aussi est-elle généralement employée, mais elle exige dans le travail certains tours de main. On conçoit, en effet, que pour ajouter dans des bacs en plomb de l'acide nitrique sans que celui-ci attaque le métal, il faille se placer dans certaines conditions particulières.

Les proportions relatives des matières varient un peu suivant la nature du produit employé; mais en général, pour obtenir 100 kilogr. d'acide oxalique cristallisé, il faut faire agir sur 112 kilogr. de mélasse de bonne qualité l'acide nitrique fourni par 320 kilogr. d'acide sulfurique et 278 kilogr. de nitrate de soude. La dépense en combustible est évaluée à 500 kilogr. de houille. L'acide nitrique, d'ailleurs, doit ne pas être trop concentré; sa densité ne doit pas dépasser 1,200 à 1,270. Sans cette précaution, une partie de l'acide oxalique soumise à une action trop énergique se trouverait convertie en acide carbonique.

D'après M. Laming, l'opération, pour fournir de bons résultats, doit être conduite de la manière suivante : dans une cuve en

plomb, on verse 375 kilogr. de mélasse auxquels on ajoute 5 kilogr. d'acide sulfurique. L'emploi de ce dernier a pour but de séparer à l'état de sulfate insoluble toute la chaux que la mélasse renferme en dissolution. Lorsque, par cette addition, la mélasse est convenablement éclaircie, on la coule dans une autre cuve en plomb où se trouvent déjà 7,000 kilogr. d'eaux-mères provenant d'opérations précédentes, et 400 kilogr. d'acide azotique; on brasse le tout; puis, faisant circuler la vapeur dans le serpentin, on élève la température à 30 degrés et on la maintient à ce point pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on coule le liquide dans une autre cuve, et on le laisse déposer en ce lieu pendant vingt-quatre heures. On ajoute alors 30 kilogr. d'acide sulfurique concentré, puis peu à peu, par 150 kilogr. à la fois et de douze heures en douze heures, 1,000 kilogr. d'acide azotique. Pendant les douze premières heures on maintient la température à 38°; pendant les douze suivantes, à 43°; pendant les douze suivantes à 49°; puis enfin à 54° pendant le reste de l'opération. Lorsque celle-ci a marché pendant soixante heures environ, on prélève un échantillon de six heures en six heures, et si cet échantillon laisse déposer des cristaux d'acide oxalique, le travail est considéré comme terminé. On arrête alors le feu, on enlève une bonde de fond que portent les bacs, et l'on conduit le liquide aux cristallisoirs. Ce sont également de grands bacs en bois doublés de plomb, dans lesquels on abandonne la solution pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on enlève les eaux mères et l'on recueille les cristaux. Ceux-ci sont soigneusement égouttés, puis redissous et soumis à une deuxième cristallisation, si leur pureté n'est pas suffisante. Quant aux eaux mères, loin de les rejeter, on les fait immédiatement rentrer en fabrication; elles servent de milieu pour une nouvelle opération, et leur emploi paraît même être une condition indispensable de succès.

## IV.—FABRICATION PAR LES ALCALIS.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, Gay-Lussac avait observé, dès 1829, qu'en calcinant des matières organiques neutres, telles que la fécule, le ligneux, etc., avec de la potasse ou de la soude en excès on obtenait une certaine quantité d'oxalates alcalins. Appliquée industriellement, depuis quelques années, la découverte de Gay-Lussac, grâce à d'heureuses modifications, a donné naissance en Angleterre à une usine importante, qui ne fabrique pas

moins de 10 tonnes d'acide oxalique par semaine. Le procédé qu'elle emploie est le suivant :

Dans un four à réverbère on introduit un mélange de sciure de bois, de potasse, de soude et de chaux caustique. Ce mélange, préparé à l'avance, en arrosant la chaux avec les solutions concentrées des deux alcalis et desséchant ensuite, est fait dans des proportions qui constituent un secret de fabrication et que nous n'avons pu connaître. Il est mêlé intimement à la sciure de bois, puis le tout est soumis à une température modérée, qui ne doit pas dépasser 250° et qui, pour fournir de bons résultats doit être aussi uniforme que possible dans toute la masse. La conduite de cette chauffe est extrêmement délicate, elle exige de nombreux tours de main, et beaucoup d'habileté. Lorsque l'opération est terminée, on obtient une masse que la chaux rend poreuse et propre au lessivage ; cette masse est essentiellement composée de carbonates de potasse et de soude et d'oxalate de chaux. Si l'opération a été bien conduite, le poids de celui-ci doit d'ailleurs être précisément égal au poids de la matière organique employée. La matière est soumise à un lessivage méthodique, dans le but de séparer l'oxalate de chaux insoluble des carbonates alcalins. Les lessives ainsi obtenues sont ensuite mélangées avec de la chaux et caustifiées de manière à être complétement régénérées. Grâce à cet artifice, la même quantité d'alcali peut, sauf les pertes, servir d'une manière indéfinie, et toute la dépense que comporte ce procédé provient presque en totalité du combustible employé, tant pour la calcination que pour la revivification et l'évaporation des alcalis. Cette dépense est d'ailleurs très-considérable, car à Manchester, où la houille est à bas prix, elle ne s'élève pas à moins de un franc par kilogramme d'acide oxalique cristallisé. Le procédé serait donc difficilement applicable en France, du moins tant que les combustibles y posséderont une valeur aussi élevée qu'aujourd'hui.

Lorsque le lessivage de la matière poreuse est complet, on enlève des cuves qui le renferment l'oxalate de chaux restant ; celui-ci est porté dans des cuves en bois doublées de plomb où il est décomposé par l'acide sulfurique à 66°, qui met l'acide oxalique en liberté en donnant naissance à du sulfate de chaux. L'acide sulfurique ne doit jamais être employé en excès ; car, s'il en était ainsi, il pourrait exercer sur l'acide oxalique formé une action décomposante. Lorsque les quantités convenables d'acide ont été peu à peu ajoutées, on laisse reposer, on filtre sur des carrés de toile pour séparer le sulfate de chaux insoluble, on lave ce précipité,

puis après avoir réuni toutes les eaux mères, on les concentre de manière à amener l'acide oxalique à cristallisation. Celle-ci s'opère, comme par le premier procédé, dans de grandes cuves plates en bois doublées de plomb.

## CHAPITRE V.—ACIDE PICRIQUE OU CARBAZOTIQUE.

### ORIGINE DE L'ACIDE PICRIQUE.

Sous le nom d'amer de Welter, d'acide carbazotique, nitrophénique, picrique, etc., la science a fait connaître un acide jaune, soluble, à saveur amère, que l'industrie désigne plus ordinairement sous le dernier des noms que nous venons d'indiquer, celui d'acide picrique. Obtenu jusqu'à ces dernières années par l'action oxydante qu'exerce l'acide azotique sur un grand nombre de matières organiques, l'indigo, la soie, l'aloès, etc., ce corps est devenu un produit industriel important, depuis que les travaux de Runge sur l'acide carbolique ont démontré l'existence dans les huiles de houille de substances capables d'engendrer l'acide picrique, et surtout depuis que M. Guinon a découvert et fait passer dans la pratique les remarquables propriétés tinctoriales de ce composé.

C'est en effet en soumettant à l'action de l'acide azotique les huiles de houille plus ou moins purifiées, que les arts préparent aujourd'hui les quantités assez considérables d'acide picrique, consommées par la teinture sur soie et sur laine. Mais tous les produits liquides fournis par la distillation de la houille sont loin d'être également convenables pour la production de ce corps ; un examen judicieux doit présider à leur choix, et, sans cette précaution, le fabricant se verrait exposé à dépenser dans l'attaque de ces huiles de grandes quantités d'acide qui, loin de former de l'acide picrique, réagiraient sur les différents carbures d'hydrogène que renferment ces huiles, et donneraient ainsi naissance à des produits nitrés, résinoïdes, inutiles pour la teinture, et nuisibles même à la cristallisation de l'acide picrique.

### CHOIX DES HUILES DE HOUILLE PROPRES A LA FABRICATION.

Lorsque, dans la fabrication du gaz et du coke, on soumet, en vases clos, la houille à l'action d'une température élevée, celle-ci

fournit, outre les goudrons et les gaz, un liquide qui est désigné sous le nom d'huile de houille. (Voy. *Essences pyrogénées*, ESS.) L'industrie divise, en général, ces huiles en deux catégories distinctes : les unes, dont la densité est faible, dont le point d'ébullition est peu élevé, sont désignées sous le nom d'*huiles légères;* les autres plus denses, moins volatiles, sont connues sous la dénomination d'*huiles lourdes*. Ces dernières seules sont propres à la fabrication de l'acide picrique ; c'est, en effet, parmi les produits multiples dont elles sont formées que se rencontre l'acide ou alcool phénique, désigné par Runge sous le nom d'acide carbolique, et seul capable de se transformer en acide picrique sous l'action de l'acide azotique.

C'est en se guidant d'une part sur la densité, d'une autre sur le point d'ébullition de ces huiles, que le fabricant choisit celles qui lui paraissent le plus propres à former de l'acride picrique ; cependant les indications fournies par ces données sont loin d'être suffisantes, et bien souvent elles conduisent à de grandes erreurs. La densité surtout ne donne que des renseignements très-imparfaits, et il n'est pas rare de voir une huile, marquant 18° par exemple, fournir une quantité d'acide double de celle produite par une huile de même densité. Néanmoins, les huiles employées à cette fabrication ne doivent jamais en général, marquer moins de 15° et plus de 29° à l'aréomètre. Le point d'ébullition donne des indications meilleures ; l'acide phénique bouillant à 188°, c'est aux environs de ce point que doit être fixé celui des huiles employées ; on choisit, en général, celles qui bouillent de 180° à 220° ; les meilleures sont celles qui entrent en ébullition entre 190° et 200°.

Une méthode, analytique pour ainsi dire, permet d'isoler l'acide phénique des huiles qui le renferment, et d'obtenir ainsi un produit d'un traitement plus rationnel. Runge et Laurent ont conseillé depuis longtemps de recueillir les huiles bouillant entre 180° et 220°, et de les traiter par un grand excès de potasse qui isole bientôt le phénate de potasse solide des huiles non acides qui le surnagent. Ce phénate de potasse, traité par un acide, met en liberté l'acide phénique qu'il suffit d'attaquer ensuite par l'acide azotique pour le transformer complétement en acide picrique. Mais ce procédé assez dispendieux n'a jamais été appliqué par l'industrie. M. Bobœuf a récemment eu la pensée de faire agir les alcalis solides ou dissous non plus sur les huiles déjà rectifiées, mais sur les huiles brutes de houille, espérant ainsi séparer à peu de frais l'acide phénique à l'état de sel de potasse. L'expérience a

réussi, et ce procédé est aujourd'hui adopté par plusieurs fabricants. Voici en quoi il consiste : On prend les huiles provenant de la distillation du goudron de houille, et de préférence les huiles lourdes ; on les agite bien, soit à froid, soit à une douce chaleur avec une dissolution concentrée et caustique (à 36° par exemple) de potasse ou de soude. On emploie le tiers du poids si les huiles sont riches en acide phénique, et un quart, un cinquième ou un sixième, si les huiles sont pauvres. Les huiles propres à former l'acide picrique, c'est-à-dire l'acide phénique, se combinent alors à la potasse ou à la soude, et forment une couche inférieure qui se sépare des huiles non acides et par suite non combinées à l'alcali. On soutire cette dissolution alcaline, et on la décompose au moyen de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. L'acide phénique vient alors à l'état liquide et huileux surnager la solution de chlorure ou de sulfate alcalin. Il est, en cet état, prêt à être attaqué par l'acide azotique.

### ATTAQUE DES HUILES PAR L'ACIDE AZOTIQUE.

Cette opération demande les plus grands soins ; d'une part, en effet, la nature inflammable des huiles expose à de fréquents dangers d'incendie ; d'une autre, l'attaque de ces huiles par l'acide azotique est si vive, elle donne lieu à un dégagement de gaz si abondant, que l'on doit toujours craindre de voir la matière déborder des vases dans lesquels on opère.

La détermination des quantités d'acide à employer est également très-importante ; elles doivent être d'autant plus considérables que les huiles sont plus riches en acide phénique ; chaque kilogr. d'huile isolée par la méthode précédente exige 8 kilogr. d'acide azotique à 36° ; les huiles lourdes rectifiées bouillant vers 200°, environ 7 kilogr. pour un ; les huiles plus légères 6 kilogr. pour un kilogr. En moyenne, on doit employer de 6 à 8 kilogr. pour chaque kilogr. d'huile.

Quoi qu'il en soit, et en supposant que l'huile de houille employée soit de richesse moyenne, exigeant 7 kilogr. d'acide pour un d'huile, on opère de la manière suivante :

Dans une marmite en fonte, on place en l'entourant de sable fin ou de cendres une tourie en grès à deux tubulures, d'une capacité de 60 à 70 litres environ. L'une des tubulures porte un tube à entonnoir, dont l'extrémité inférieure est effilée, et descend jusqu'au fond de la tourie, l'autre est munie d'un tube courbé en verre ou en grès, destiné au départ des vapeurs nitreuses four-

nies par l'attaque de l'huile, et communiquant avec un des appareils condensateurs, que nous avons décrits à l'occasion de la fabrication de l'acide azotique. (Voy. page 64.) Dans cette tourie on verse d'abord 20 kilogr. d'acide azotique à 36°, et l'on entretient pendant une heure un feu doux qui, peu à peu, amène cet acide à la température de 50° environ. Ce point atteint, ou arrête le feu, et l'on procède à l'introduction de 6 kilogr. d'huile de houille. Celle-ci a lieu par fractions, de deux en deux heures par exemple, au moyen du tube effilé plongeant dans le liquide. Au contact de l'acide, l'huile est attaquée, une vive effervescence se manifeste, de l'acide carbonique, du bioxyde d'azote, des vapeurs nitreuses, etc., se dégagent en grandes quantités, en même temps que la température s'élève assez, d'elle-même et grâce à la réaction, pour qu'il ne soit pas nécessaire d'entretenir le feu.

L'acide picrique se forme alors, et se dissout au fur et à mesure de sa formation dans l'acide azotique en excès. De temps en temps, on ajoute par le tube effilé une petite quantité d'acide azotique, qui ne doit point excéder 3 kilogr. en douze heures, et qui est destinée à refroidir le mélange et à retarder la réaction lorsqu'elle devient trop violente. La journée de douze heures étant terminée, on laisse refroidir, puis le lendemain, après avoir réchauffé le mélange à 50°, on ajoute de nouveau 13 kilogr. d'acide azotique, et on laisse marcher la réaction pendant douze heures, en l'activant vers la fin au moyen d'un feu modéré entretenu sous l'appareil.

L'action du feu est ainsi continuée jusqu'à ce que l'huile tout entière soit dissoute, et que, la distillation de la plus grande partie de l'acide azotique employé en excès soit accomplie. Cet acide est, bien entendu, repris et utilisé pour l'attaque de nouvelles quantités d'huile. La solution d'acide picrique est ensuite concentrée, et traitée comme nous le verrons tout à l'heure.

MM. Peter et Guinon, de Lyon, ont fait subir à la méthode précédente d'intéressantes modifications qui leur permettent d'économiser une certaine portion de l'acide azotique qu'elle exige ordinairement. Voici en quoi consistent ces modifications : Au lieu de diriger les vapeurs nitriques et nitreuses que fournit l'attaque de l'huile de houille dans des condensateurs ordinaires, MM. Peter et Guinon les font passer dans d'autres touries partiellement remplies d'huile brute de houille. Au contact de ces vapeurs, un phénomène remarquable s'accomplit : le liquide que renferment les touries se sépare bientôt en trois couches distinctes. A la sur-

face viennent se rendre les huiles les plus légères qui restent fluides; au-dessous d'elles se forme une couche d'un liquide produit par la condensation des vapeurs aqueuses et acides; enfin, à la partie inférieure, se précipitent à l'état résinoïde les huiles les plus lourdes.

Ces huiles d'ailleurs ont déjà subi un commencement de nitrification; mêlées dans une certaine proportion, elles constituent une matière qui est traitée par l'acide azotique de la même façon que celle qui leur a donné naissance. L'attaque de cette matière exige d'une part une quantité moins considérable d'acide azotique que celle des huiles rectifiées, et d'une autre, elle est moins dangereuse que celle-ci, car les huiles ont perdu de leur volatilité, et présentent, par suite, moins de chances d'incendie.

MISE EN PATE ET CRISTALLISATION DE L'ACIDE PICRIQUE.

L'acide picrique se présente dans le commerce sous trois formes différentes : à l'état de pâte pure, de pâte mélangée d'alun et de farine, et enfin en cristaux.

Pour l'obtenir sous l'une quelconque de ces formes, on commence par prendre le liquide acide que renferment les touries où l'attaque a eu lieu; on le verse dans d'autres touries ouvertes de 50 à 60 litres, munies d'un bec, et chauffées au bain de sable, comme les premières. Dans ces touries, on évapore la solution, jusqu'à ce qu'elle ait acquis la consistance d'un sirop épais, et lorsque ce résultat est obtenu, on la verse dans des pots en grès; par le refroidissement, la solution se prend en consistance de miel épais, de couleur jaune foncé, et constitue alors l'acide picrique en pâte pure, c'est-à-dire un mélange d'acide picrique solide, d'eau, d'acide nitrique et de quelques substances nitrées et résinoïdes.

Quelquefois, on mélange à la solution acide, avant sa solidification, du sulfate de soude, de l'alun, de la farine; suivant les uns, ce mélange est utile à l'absorption de l'excès d'eau et d'acide, en un mot, à la *prise* de la pâte; suivant les autres, il constitue seulement une falsification. Dans tous les cas, la nature d'un pareil acide, soumis à la vente, doit être soigneusement spécifiée.

Pour transformer l'acide pâteux en acide cristallisé, on le lave d'abord avec une petite quantité d'eau pour enlever l'excès d'acide azotique, puis on dissout dans l'eau bouillante, et l'on ajoute à la solution un peu d'acide sulfurique étendu à 0,001; celui-ci sépare la matière résineuse; on filtre sur une chausse, et l'on aban-

donne à la cristallisation; mais, en général, lès cristaux obtenus de cette façon sont encore rouges et chargés en matières résineuses, et il est nécessaire pour les purifier de les soumettre par la même méthode à de nouvelles cristallisations.

On peut, en profitant de l'insolubilité du picrate de potasse, obtenir du premier coup de magnifiques cristaux d'acide picrique. Dans ce but, on fait fondre la pâte au bain-marie, puis on y projette peu à peu une quantité proportionnelle de fragments de potasse ou une solution sirupeuse de cet alcali. Par le refroidissement, le liquide se prend en une masse presque dure de picrate de potasse. On jette celle-ci sur un feutre, et on la soumet à une pression graduée. Par cette opération, les matières résineuses qui ne se sont pas solidifiées sous l'action de la potasse, se trouvent séparées, et le picrate de potasse reste seul sous la presse à l'état de pureté presque absolue. Le tourteau est alors mis en suspension dans l'eau bouillante, et traité par une quantité convenable d'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique. La liqueur devient alors parfaitement claire, et fournit par le refroidissement de longs cristaux d'acide picrique d'une belle couleur jaune-citron. (A. Girard.)

### MÉTHODES DIVERSES POUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE PICRIQUE.

Si l'huile de houille et l'acide phénique sont aujourd'hui les seules substances employées par l'industrie pour la fabrication de l'acide picriqne, il en est d'autres néanmoins qui sont également susceptibles de donner naissance à ce produit.

Nous ne rappellerons pas ici les anciennes méthodes de préparation au moyen de l'indigo, de la salicine, de la coumarine, du baume du Pérou, de la résine de benjoin, etc. ; ces méthodes sont plutôt du domaine de la science que de celui de l'industrie; nous nous contenterons de signaler deux ou trois substances qui, dans un avenir plus ou moins éloigné, pourront peut-être donner naissance à une fabrication industrielle d'acide picrique.

D'après M. Bouvy, la cire de Canauba, concassée, chauffée avec 72 pour 100 de son poids d'acide azotique, fournit de 25 à 30 pour 100 d'acide picrique cristallisé.— D'un autre côté, d'après des recherches déjà anciennes, la résine du *Xanthorrea hastilis* paraît apte à fournir des quantités considérables de ce corps. — Enfin, les matières résineuses extraites, par les alcalis, de la paille, du sparte et en général des plantes textiles employées aujourd'hui pour la fabrication du papier, fournissent, lorsqu'on les soumet à

l'action oxydante de l'acide azotique, un acide colorant jaune qui, sous un nom différent, paraît n'être autre autre chose que de l'acide picrique.

## CHAPITRE VI. — ACIDES GALLIQUE ET PYROGALLIQUE.

### ACIDE GALLIQUE.

Le merveilleux développement qu'a pris en vingt années, c'est-à-dire depuis sa création, l'art de la photographie a créé à quelques produits un débouché inattendu. Au nombre de ceux-ci figurent les acides gallique et pyrogallique. Préparés exclusivement, jusqu'à cette époque, pour quelques expériences de laboratoire, ces composés ont rapidement acquis une importance assez grande pour donner lieu aujourd'hui à une intéressante fabrication, que nous allons rapidement exposer.

Dans un assez grand nombre de tissus végétaux, à côté du tannin, $C^{54}H^{22}O^{34}$, se rencontre un acide particulier, soluble, à saveur astringente, que la chimie désigne sous le nom d'acide gallique et auquel elle attribue la formule $C^{14}H^{6}O^{10}$. Sans doute, cet acide s'est formé dans la plante, aux dépens du tannin, par quelque modification due à la force vitale et dont nous n'avons pas le secret, mais cette transformation n'est jamais considérable ; l'acide gallique n'accompagne jamais le tannin en grande proportion, et, des deux composés, c'est toujours celui-ci qui prédomine.

Les premières méthodes de préparation de l'acide gallique ont eu pour but de l'extraire directement des végétaux qui le renferment, en le séparant chimiquement du tannin et des autres matières extractives qui l'accompagnent. Mais ces méthodes dispendieuses, et ne fournissant qu'une petite quantité de produit, ont été abandonnées depuis que les progrès de la chimie ont appris à transformer d'une manière complète le tannin en acide gallique.

Parmi les tissus végétaux les plus riches en tannin figurent au premier rang le cachou, les écorces de chêne, de grenadier, le sumac et surtout les noix de galle. C'est à cette dernière substance que s'adresse toujours l'industrie pour préparer le corps qui nous occupe, l'acide gallique.

Deux méthodes peuvent être employées dans ce but : l'une, due

à M. Liebig, est basée sur l'emploi de l'acide sulfurique; l'autre, due à Braconnot, dérive d'une fermentation.

La méthode de M. Liebig consiste à extraire par l'eau le tannin que renferment les noix de galle, à précipiter la solution obtenue par l'acide sulfurique, et à faire bouillir pendant quelques minutes le précipité avec de l'acide sulfurique étendu de sept à huit fois son poids d'eau. Cette courte ébullition suffit pour transformer le tannin en acide gallique. M. Stenhouse a, dans le même but, proposé l'acide chlorhydrique. Mais cette méthode, d'un emploi délicat, ne fournit qu'un produit peu abondant, très-coloré; aussi n'est-elle pas appliquée industriellement et lui préfère-t-on la méthode par fermentation.

Il y a plus de quarante ans aujourd'hui que les principes de celle-ci ont été posés par Braconnot. La marche suivie par ce chimiste consiste à prendre les noix de galle entières, à les entasser et à verser de l'eau sur le tas, de telle façon que les noix en soient presque entièrement recouvertes. Ainsi mouillées, celles-ci doivent être abandonnées dans une pièce où la température se maintient entre 25° et 30°; là elles s'imbibent et se gonflent peu à peu; une fermentation s'établit, qui d'après l'odeur exhalée semble alcoolique, et, lorsque celle-ci paraît terminée, les noix humides enveloppées dans des toiles sont soumises à la presse; le marc est traité par l'eau à 100°, et les liqueurs exprimées laissent déposer immédiatement de l'acide gallique cristallisé. C'est cette même méthode qui, légèrement modifiée par l'expérience, sert aujourd'hui encore à la préparation des grandes quantités d'acide gallique que la photographie consomme. On la met en pratique de la manière suivante :

Les noix de galle sont d'abord choisies et triées; les plus estimées sont celles désignées sous le nom de noix de galle vertes, les galles blanches doivent être rejetées; les premières, en effet, fournissent 40 pour 100 de leur poids d'acide gallique, le rendement des secondes, au contraire, ne dépasse pas 20 pour 100. Les noix sont ensuite broyées, soit dans un moulin, soit sous des meules, puis portées à la chambre de fermentation. Celle-ci est une pièce assez vaste, dont le sol porte un bassin en plomb, mesurant 30 centimètres de profondeur; les dimensions horizontales de ce bassin varient d'ailleurs avec les quantités de matières mises en travail. La masse étalée soigneusement dans le bassin est arrosée avec une quantité d'eau chaude suffisante pour l'humecter; pendant deux ou trois jours, on renouvelle l'addition de l'eau au

fur et à mesure que celle-ci est absorbée; puis, lorsque le mouillage est complet, on place les noix de galle en tas, mesurant 1 mètre de largeur sur 80 centimètres de hauteur; grâce à cette disposition, la chaleur se conserve plus également.

Au bout de quelques jours, la fermentation commence, et la température s'élève assez pour atteindre 45° dans l'intérieur de la masse; bientôt la surface des noix de galle se recouvre de moisissures grises et rouges; un mois après la mise en train, la température reste quelque temps stationnaire, puis elle décroît jusqu'à 30°. Trois mois environ sont nécessaires pour que la fermentation soit complète, et, pendant tout ce temps, il faut humecter fréquemment la masse, pour la maintenir constamment humide.

La fermentation terminée, on soumet les noix de galle à la presse. Pour cela, on les enveloppe dans des toiles que l'on accumule dans un châssis en bois très-solide, percé de trous, où on les soumet à une pression graduée; il s'écoule alors un liquide noir, épais, contenant des matières gommeuses et extractives qui eussent considérablement gêné la cristallisation de l'acide gallique. Les tourteaux sont ensuite soumis à une décoction par l'eau que l'on exécute dans une chaudière en bois, doublée de plomb; celle-ci est d'abord remplie d'eau jusqu'à moitié; puis, au moyen d'un serpentin de vapeur qui la parcourt, on élève la température de l'eau qu'elle renferme. Lorsque celle-ci est à l'ébullition, on y projette les tourteaux, en ayant soin de brasser constamment le mélange au moyen d'une spatule en bois. Au liquide chaud on ajoute de l'acide sulfurique à 66°, dans la proportion d'un millième; celui-ci rend plus faciles les filtrations postérieures, il peut également servir à transformer en acide gallique les dernières portions de tannin qui auraient échappé à la fermentation.

Deux heures après l'addition de l'acide, on arrête la vapeur et on laisse reposer pendant douze heures; la liqueur claire est alors siphonnée et filtrée sur une toile soutenue sur un châssis, tandis que le résidu de la cuve est soumis à une deuxième décoction, semblable à la première.

Les liqueurs provenant de ces deux opérations sont évaporées dans des bassins allongés, en plomb, dans lesquels un serpentin, également en plomb, amène la vapeur; on les concentre jusqu'à pellicule, puis on abandonne au refroidissement dans des terrines la solution concentrée. Au bout de vingt-quatre heures cette solution est prise en un magma de cristaux très-colorés, qui constituent l'acide gallique brut; celui-ci est fortement exprimé,

puis les tourteaux sont redissous dans une bassine de plomb, et la liqueur filtrée bouillante sur une chausse; on sépare ainsi beaucoup de sulfate de chaux, puis on abandonne à la cristallisation. L'acide gallique obtenu par cette deuxième opération est encore coloré, mais déjà les cristaux sont parfaitement définis. On les exprime de nouveau, on les redissout en ajoutant à la liqueur un peu de noir aminal, on filtre la solution et on ajoute dans chaque cristallisoir une petite quantité d'acide chlorhydrique dont le but est de décolorer l'acide gallique en dissolvant le gallate de fer; les cristaux se purifient ainsi peu à peu ; enfin une troisième cristallisation, exécutée dans les mêmes conditions que la précédente, les amène à l'état d'aiguilles soyeuses et jaunâtres. C'est l'état sous lequel l'acide gallique est livré aux photographes.

### ACIDE PYROGALLIQUE.

Lorsqu'on soumet l'acide gallique à l'action d'une chaleur douce et réglée, il se décompose d'une manière assez complexe, et fournit parmi les produits de sa décomposition un acide non moins utile aux photographes que le précédent, et que l'on désigne sous le nom d'acide pyrogallique. Ce composé volatil, très-soluble, se présente sous la forme d'aiguilles blanches et brillantes dont M. Liebig explique la formation par la réaction suivante :

$$\underbrace{2(C^{14}H^6O^{10})}_{\text{Acide gallique.}} = \underbrace{2(C^6H^3O^3)}_{\text{Acide pyrogallique.}} + \underbrace{C^{14}H^4O^4}_{\text{Acide métagallique.}} + \underbrace{4CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}}$$

Pour obtenir cet acide, on prend les galles les plus estimées, celles de Chine notamment, on les écrase et on les épuise deux fois par l'eau ; la masse est exprimée à la presse, et la liqueur qui s'écoule évaporée à siccité ; le résidu solide ainsi obtenu est pulvérisé, puis sublimé dans une capsule plate en tôle, de 50 centimètres de diamètre et portant un rebord de 10 centimètres environ. Sur le fond de cette capsule, dans laquelle pénètre latéralement un thermomètre, on étale la matière pulvérulente, on recouvre l'appareil d'un cône en papier de 50 à 60 centimètres de hauteur, puis on chauffe au bain de sable. Aussitôt que la température atteint 150°, on diminue le feu, car elle s'élève d'elle-même à 200°; trois heures de chauffe suffisent pour rendre la distillation complète; celle-ci fournit environ 15 gr. d'acide pyrogallique blanc et cristallisé pour 250 gr. d'extrait.

M. Liebig a récemment modifié ce procédé d'une façon avantageuse, qui permet d'obtenir un produit plus beau et plus abon-

dant. On prend de l'acide gallique cristallisé, préférablement à la noix de galle ; puis après l'avoir bien séché, on le mêle avec deux fois son poids de pierre ponce. Ce mélange est placé dans une cornue tubulée C que l'on remplit aux trois quarts de sa hauteur;

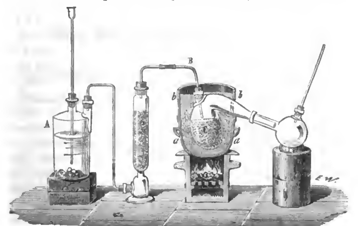



Fig. 250.—Appareil de M. Liebig pour la fabrication de l'acide pyrogallique.

la cornue est ensuite placée dans un bain de sable *b*, et l'on prend soin d'amonceler du sable tout autour de la panse jusqu'à une faible distance de la tubulure. Par celle-ci pénètre un tube de verre courbé B qui amène dans l'intérieur un courant de gaz acide carbonique A lavé et séché. Au col de la cornue, qui doit être aussi long que possible, s'adapte un récipient en verre, facile à enlever.

On chauffe alors le bain de sable, après avoir balayé l'appareil au moyen du courant gazeux, et l'on maintient ce courant pendant tout le temps de la distillation. Les cristaux d'acide pyrogallique, aussitôt qu'ils se forment, sont entraînés mécaniquement hors de la cornue; c'est-à-dire hors du centre d'action du foyer. Ils ne courent donc pas le risque de fondre, de retomber dans la cornue et, par suite, de se décomposer par une exposition trop prolongée à l'action de la chaleur. Grâce à cette disposition, on retrouve dans le récipient, lorsque la distillation est terminée, une solution épaisse et concentrée qu'il suffit d'évaporer avec précaution jusqu'à pellicule pour obtenir une quantité d'acide pyrogallique cristallisé qui ne représente pas moins de 30 à 32 pour 100 du poids de l'acide gallique employé.

AIMÉ GIRARD.

# ALCALIS MINÉRAUX

## CHAPITRE I. — SOUDE ET SELS DE SOUDE.

### I. COMPOSES SODIQUES EMPLOYÉS DANS L'INDUSTRIE.

Parmi les métaux alcalins, le sodium est celui qui donne naissance aux produits les plus importants au point de vue industriel. Au premier rang de ceux-ci, se rencontre le sel ou chlorure de sodium qui, servant de point de départ à la fabrication du sulfate et du carbonate de soude, peut être considéré comme l'une des bases les plus puissantes sur lesquelles repose l'édifice des industries chimiques. Cependant ce composé ne doit point nous arrêter en ce moment; son extraction, soit des eaux de la mer, soit des profondeurs de l'écorce terrestre, mérite une étude spéciale. (Voy. *Sel marin et sel gemme*, SEL.)

Traité par l'acide sulfurique dans des appareils convenables, ce sel engendre le sulfate de soude en même temps que l'acide chlorhydrique et donne ainsi naissance à une industrie considérable dont l'étude a trouvé sa place dans un autre chapitre. (Voy. *Acides minéraux*, chap. II, ACI.) Ainsi se trouve accomplie la première phase de l'industrie soudière. C'est le sulfate de soude, en effet, qui sert d'élément principal à la préparation du carbonate de soude artificiel, de ce produit qui, depuis le commencement de ce siècle, a remplacé avec de si grands avantages la soude naturelle et le natron que l'Espagne et l'Orient importaient en France et en Angleterre. Une fois formé, ce carbonate de soude sert à la fabrication de nombreux composés sodiques et principalement du bicarbonate; caustifié au moyen de la chaux, il constitue la soude caustique indispensable aux savonniers, etc. Lui-même se présente dans le commerce sous trois formes différentes : à l'état brut, en masses grises, compactes, il constitue le produit impur désigné sous le nom de *soude brute;* extrait de cette substance, à l'état blanc, sec et grenu, il porte le nom de *sel de soude;* enfin, cristallisé en grands prismes hydratés, il est utilisé par quelques industries sous le nom de *cristaux de soude*.

D'autres sels de soude sont encore employés dans l'industrie, le

nitrate et le silicate par exemple; mais le premier, simple produit minéral, ne donne lieu à aucune fabrication proprement dite; découvert au Pérou, dans la province de Taracapa, ce sel forme, presque à fleur du sol, sur une étendue de 160 kilomètres environ, des dépôts disséminés dans une argile brune, mêlée de coquilles. Là il se présente sous la forme de grains cristallins souillés de sable et composés sur 100 parties de 60 à 65 d'azotate de soude, 28 à 30 de chlorure de sodium et 3 de sulfate de soude. Un lessivage méthodique, suivi d'une concentration, permet de purifier ce produit minéral et d'en extraire l'azotate de soude tel que l'emploie la fabrication de l'acide nitrique et du salpêtre. Quant au silicate de soude, nous nous trouverons naturellement conduit à l'examiner lorsque nous étudierons l'application si utile que M. Kulhmann a su lui trouver pour le durcissement des pierres. (Voy. *Matériaux de construction,* MAT.)

L'étude des composés sodiques se trouve donc réduite, pour l'instant, à celle du carbonate de soude et des produits qui en dérivent directement, tels que la soude et le bicarbonate; mais la fabrication de ce composé, par son extrême importance, mérite un examen approfondi dont il nous sera facile de faire apprécier l'intérêt en rappelant que la production annuelle de ce produit dépasse en Europe 300 millions de kilogrammes.

## II. GISEMENTS NATURELS DE CARBONATE DE SOUDE.

Depuis les temps les plus reculés, les arts emploient pour la confection du verre et du savon un produit naturel qui, suivant ses caractères et sa provenance, est désigné sous les noms de *natron* et de *trona;* ce produit est du carbonate de soude plus ou moins pur. A peu près abandonné aujourd'hui par l'industrie européenne qui, avec juste raison, lui préfère la soude artificielle plus pure et plus économique, le natron qui, pour certaines localités, constitue une richesse importante, est néanmoins exploité soigneusement et trouve, surtout dans les pays orientaux, un débouché abondant.

Longtemps la Barbarie eut le monopole de ce produit, qu'elle expédiait à grand prix en Europe. Mais d'autres gisements, découverts à des époques déjà fort éloignées, le lui avaient enlevé bien avant que les soudes d'Espagne d'abord, et la soude artificielle ensuite, eussent à peu près annulé le commerce de ce sel en Europe.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, on distingue deux variétés de carbonate de soude naturelle, le natron et le trona.

Le premier se rencontre surtout en Hongrie, aux environs de Debretzin; en Russie, dans les plaines qui bordent la mer Noire et la mer Caspienne; en Égypte, à l'ouest du Nil, à une journée de Terraneh; en Arabie, au Pérou, aux Indes, au Thibet, etc. Là se trouvent des lacs à fond pierreux et solide, dont l'étendue atteint quelquefois 20 et 25 kilomètres; pendant l'hiver, ces lacs se remplissent peu à peu, sur une profondeur de deux mètres environ, d'une eau généralement rougeâtre et ferrugineuse; lorsque les chaleurs reviennent, cette eau s'évapore et laisse déposer sur le sol des croûtes cristallines d'épaisseur variable, d'un gris-brun, légèrement transparentes, à cassure grenue, et à surface irrégulièrement arrondie. Ces croûtes, que les indigènes détachent, au moyen de pinces et de pioches, pendant les neuf mois de l'année où l'eau laisse à sec les lacs dont nous venons de parler, sont formées de carbonate de soude impur et hydraté. Peu à peu ce sel effleurit, en perdant une partie de son eau de cristallisation, et bientôt, suivant Berthier, le sol semble couvert d'une neige blanche et abondante, due à l'efflorescence du carbonate de soude.

La présence de ce corps, dans le sol qui le renferme, a donné lieu à une ingénieuse théorie, formulée par Berthollet. Lorsqu'on examine la nature des terrains où se forme ainsi le carbonate de soude, on reconnaît qu'ils sont essentiellement calcaires et fortement imprégnés de chlorure de sodium; jamais le même composé ne se présente dans les terrains voisins également salés, mais argileux. Partant de là, Berthollet qui, lors de l'expédition d'Égypte, avait eu l'occasion d'examiner les lacs natrons de cette contrée, conclut que la présence du carbonate de soude est due à une double décomposition entre le chlorure de sodium et le carbonate calcaire.

Soumis à l'analyse, le natron, quelle que soit sa provenance, présente en moyenne la composition suivante, lorsqu'il est effleuri, c'est-à-dire lorsqu'il est tel que le livre le commerce.

| | |
|---|---|
| Soude | 43,1 |
| Acide carbonique | 30,5 |
| Sulfate de soude | 10,4 |
| Chlorure de sodium | 2,2 |
| Eau | 13,8 |
| | 100,0 |

Abstraction faite des impuretés (sulfate de soude et chlorure de sodium) ces nombres correspondent sensiblement à la formule $NaO, CO^2 + HO$ ; le produit désigné dans le commerce sous le nom de natron peut donc être considéré comme du carbonate de soude monohydraté.

L'autre variété de sel de soude naturel, le trona, est beaucoup moins abondante ; elle diffère d'ailleurs du natron par sa composition ; son analyse, en effet, conduit, en moyenne, aux nombres suivants :

| | |
|---|---|
| Soude | 37 |
| Acide carbonique | 38 |
| Sulfate de soude | 3 |
| Eau | 22 |
| | 100 |

qui concordent sensiblement avec la formule $2NaO, 3CO^2 + 4HO$ ; ce sel doit donc être considéré comme du sesquicarbonate de soude hydraté, mais sa composition est moins fixe que celle du natron, car il tend toujours à perdre de l'acide carbonique et de l'eau. Du reste, sa formation semble ne pas être due aux mêmes causes que celle du natron. Recueilli exclusivement dans certains lacs du Fezzan, sur les bords du grand désert africain, à l'entrée du Soudan, ce sel, d'après Dufrenoy, ne paraît pas être engendré par une double décomposition comme le natron ; il est plutôt à présumer qu'il est apporté directement et tout formé dans ces lacs par des sources minérales qui le tiennent en dissolution. A l'appui de cette opinion, nous devons ajouter que MM. Boussingault et de Rivero ont trouvé dans la Colombie ce même sel intercalé dans des terrains tertiaires réguliers, ce qui permet de lui attribuer une origine essentiellement minéralogique. D'ailleurs, sa richesse en acide carbonique semble corroborer cette hypothèse.

Le carbonate de soude naturel se rencontre en outre dans un très-grand nombre d'eaux minérales ; les plus riches et les plus connues sont celles de Vichy, de Carlsbad, de Spa, de Seltz, etc. : dans toutes ces eaux la soude est à l'état de sel acide ou bicarbonate, que ses propriétés thérapeutiques font exclusivement réserver pour l'usage de la médecine.

## III. FABRICATION DE LA SOUDE DITE NATURELLE.

Jusqu'à la fin du siècle dernier, c'est-à-dire jusqu'au jour où les progrès de la chimie permirent de demander au sel le sodium

qu'il renferme, le carbonate de soude employé par l'industrie provenait d'une façon presque exclusive du règne végétal. Le natron, dont nous venons d'exposer l'origine, faisait seul concurrence à cette soude que, par opposition, l'on désigne aujourd'hui sous le nom de naturelle ; néanmoins, beaucoup plus rare qu'elle, d'un prix beaucoup plus élevé, il était d'un usage infiniment moins répandu. L'emploi des soudes naturelles est aujourd'hui restreint, surtout dans les grands pays manufacturiers ; cependant, la fabrication de ces produits constitue encore pour certaines contrées une industrie intéressante, sur laquelle nous ne devons pas craindre de fixer notre attention. D'ailleurs, les quantités de soude consommées par les arts à cette époque paraissent insignifiantes à côté de celles que nécessite de nos jours l'immense développement dont l'industrie est précisément redevable à la découverte de la soude artificielle.

Dans les contrées méridionales, on rencontre sur le bord de la mer un certain nombre de plantes, appartenant principalement à la famille des *salsola,* qui, absorbant par leurs racines le chlorure de sodium dont le sol s'imprègne aisément, élaborent ce composé pendant l'acte de leur végétation, et le transforment, partiellement au moins, en sels organiques à base de soude. Lorsqu'on soumet ces plantes à la combustion, elles laissent des cendres considérables, formées en grande partie de sel marin, auquel est venu s'ajouter, en quantité variable, le carbonate de soude provenant de la décomposition, sous l'influence de la chaleur, de l'oxalate, du tartrate et des autres sels organiques de soude que renfermait le tissu végétal.

Parmi ces plantes, celle qui fournit les cendres les plus riches, est la *barille* ou *salsola vermiculata.* Cultivée presque exclusivement en Espagne, sur les bords de la Méditerranée, elle avait conquis à ce pays une sorte de monopole pour la production des soudes de qualité supérieure. Les produits que l'Espagne envoyait, surtout en France et en Angleterre, principalement sous le nom de soudes d'Alicante, de Carthagène et de Malaga, étaient autrefois extrêmement recherchés. La soude de Ténériffe l'était au même degré. On les préférait de beaucoup, et avec juste raison, aux soudes fabriquées dans le Midi de la France. Celles-ci, dont la production a considérablement décru devant la concurrence de la soude artificielle, sont de deux sortes : l'une, dite de Narbonne, est le produit de la combustion du *salicor* ou *salicornia annua;* l'autre, désignée sous le nom de *blanquette* ou *soude d'Aigues-*

*Mortes*, provient d'un assez grand nombre de plantes recueillies sur les bords de la Méditerranée, du côté de Frontignan, et parmi lesquelles les plus riches sont le *salicornia europea* et l'*atriplex portulacoïdes*. La plantation et l'exploitation de la barille elle-même ont été essayées avec succès, dans le Languedoc ; les expériences datent du commencement du XVIIIe siècle; reprises par Chaptal, en 1782, elles ont constamment donné de bons résultats, et n'ont été abandonnées que lors de l'apparition de la soude artificielle. D'autres contrées encore fournissent de la soude naturelle, mais celle-ci est en général consommée sur place. C'est ainsi qu'au Maroc, d'après Vauquelin, on brûle de la *glaciale* (*mesembrienthenum glaciale*), qui croît en abondance dans ce pays, et dont les cendres fournissent une grande quantité de soude.

Ajoutons, enfin, que l'on désigne, improprement, sous le nom de soudes de varech, des cendres d'origine analogue, mais qui ne renferment que des traces de carbonate de soude. Ces matières, précieuses pour l'extraction des sels de potasse, de l'iode et du brôme, seront l'objet d'une étude spéciale (Voy. *Cendres de varech*, CEN).

Quoi qu'il en soit, la fabrication de ce produit est des plus simples ; elle se pratique, de temps immémorial, de la manière suivante : Dans un terrain sec, on creuse une cavité cubique ou circulaire, mesurant environ 1 mètre de profondeur sur 1 mètre à 1 mètre 50 centim. de diamètre ; le fond en est couvert de pierres plates qui constituent une aire solide; on allume dans cette sorte de fosse un feu vif et léger, puis on y projette une brassée de plantes soudières, préalablement abandonnées à la dessiccation à l'air libre; celles-ci brûlent , et lorsque leur combustion est bien franche, on y jette de nouvelles quantités de plantes que l'on remplace ensuite par d'autres, lorsque les premières sont à peu près consumées, et ainsi de suite ; de telle sorte que dans la fosse il n'y a jamais qu'une faible quantité de matières en combustion. Ces charges successives déposent des cendres qui augmentent peu à peu, et qui, subissant une demi-fusion, par suite de la haute température que possède la masse, finissent par remplir la fosse d'une substance agglomérée, presque vitreuse, qui constitue le produit désigné sous le nom de soude naturelle. La combustion dure plusieurs jours, et pendant tout ce temps, la masse, qui renferme constamment de petites parties en ignition, se trouve portée à la températnre rouge. Lorsqu'elle est près d'être achevée, on brasse, on *piffonne* la soude, de manière à la rendre aussi homo-

gène que possible. On laisse alors refroidir, puis on brise à coups de merlin le gros bloc ainsi obtenu.

Ce produit varie considérablement quant à son aspect et quant à sa composition. C'est ainsi que l'on compte trois variétés de soude d'Alicante : la *barille douce*, d'un aspect cendré, formant une masse bien fondue ; la *barille mélangée*, d'un aspect noirâtre, formant une masse celluleuse, à cassure nette ; la *bourde*, qualité très-inférieure, chargée en charbon et en sel marin.

Les soudes d'Espagne les plus pures peuvent fournir de 20 à 25 pour 100 de carbonate de soude desséché ; les autres substances solubles qu'elles renferment sont des chlorures de sodium et du sulfate de soude. Le carbonate et le phosphate de chaux, la silice, la magnésie, etc., constituent la partie insoluble. La soude de Narbonne renferme de 10 à 15 pour 100 de sel de soude ; dans celle d'Aigues-Mortes, la proportion ne s'élève pas au delà de 4 à 10 pour 100.

Telles sont les diverses sources auxquelles les arts allaient autrefois puiser le carbonate de soude, dont ils avaient besoin ; elles sont loin d'avoir aujourd'hui la même importance. Employée, en général, à l'état brut, la soude naturelle offrait, d'ailleurs, par la complexité même de sa composition, de graves inconvénients, qui n'ont pas peu contribué à lui faire préférer, quoique bien lentement, les sels de soude blancs et purs que l'industrie fabrique aujourd'hui sur une si vaste échelle.

## IV. — FABRICATION DE LA SOUDE ARTIFICIELLE.

### HISTORIQUE.

La découverte des procédés propres à fabriquer la soude, au moyen du chlorure de sodium, a exercé sur la marche de l'industrie moderne une si puissante influence, qu'il ne saurait être déplacé d'insister quelques instants sur les circonstances dans lesquelles elle s'est produite. Sans doute, le principe même de cette découverte n'a jamais été contesté, et le nom de Leblanc, auquel elle est due, est aujourd'hui célèbre dans le monde entier ; cependant, sur bien des points de détail, subsistaient encore quelques incertitudes, qui n'ont été levées que récemment. En 1856, un remarquable rapport, présenté à l'Académie des sciences, par M. Dumas, organe de la section de chimie, a établi d'une manière définitive l'historique véritable de cette importante question.

Dès longtemps, l'ancienne Académie des sciences avait fondé

un prix de 2,400 fr., pour la conversion du chlorure de sodium en carbonate de soude. Le premier, le P. Malherbe, en 1777, avait cru posséder la solution industrielle du problème; il proposait de convertir d'abord le sel en sulfate de soude, puis de chauffer celui-ci avec du charbon et du fer. Macquer et Montigny avaient même fait, en 1778, un rapport favorable sur ce travail. Guyton de Morveau, associé avec Carny, et marchant dans une autre voie, avait, quelques années après, fondé au Croisic un établissement où le sel mis en contact avec de la chaux était abandonné au contact de l'air; bientôt, le carbonate de soude venait s'effleurir à la surface de ce mélange; mais l'intérêt du fisc avait étouffé cette industrie naissante qui, d'ailleurs, n'eût, sans doute, pas fourni des résultats économiques.

De son côté, De la Mètherie proposait, en 1789, de calciner le sulfate de soude avec du charbon; il pensait obtenir ainsi de l'acide sulfureux et du carbonate de soude, tandis qu'en réalité l'on n'obtient que du sulfure de sodium. Cette supposition inexacte qui, cependant, comme nous le verrons bientôt, pourrait devenir la base d'un procédé avantageux, fut, à ce qu'il paraît, la voie détournée qui conduisit Leblanc à la découverte de son procédé. Dès 1787, il avait entrepris l'étude de cette importante question; lorsqu'il connut les expériences conseillées par De la Mètherie, il les mit en pratique, et reconnaissant leur peu de valeur, il chercha à les modifier. Il eut alors l'idée d'associer le carbonate de chaux au sulfate de soude et au charbon; dès lors son succès était assuré, la magnifique découverte de la fabrication de la soude était accomplie. Quelques mois après la publication de De la Mètherie, le problème était résolu par Leblanc. C'est alors que, s'associant avec le duc d'Orléans, Dizé et Shée, il conçut la pensée de rendre sa découverte industrielle. Dans son acte d'association, et dans un paquet cacheté, ouvert en 1855, il décrit son procédé tel qu'il le comprenait alors; celui-ci consistait à chauffer, dans des creusets couverts, 100 parties de sulfate de soude, 50 de craie et 25 de charbon; ce n'était donc pas encore le procédé manufacturier, tel que nous le connaissons aujourd'hui. Cependant, les essais de laboratoire continuaient; une usine se fondait à Saint-Denis, et bientôt (23 septembre 1791), sur le rapport de d'Arcet, Desmarets et De Servières, Leblanc obtenait un brevet d'invention de quinze années. Dans la description de celui-ci, les creusets ont disparu, un four à reverbère les remplace; la proportion de sulfate de soude s'est abaissée de moitié; en un mot, le procédé

vraiment manufacturier est expose avec une exactitude telle que bien peu de changements y ont été introduits depuis cette époque,

Malheureusement la fortune ne devait pas récompenser les efforts de Leblanc; l'usine de Saint-Denis marchait à peine, fabriquant déjà plusieurs quintaux par jour, que les désastres commerciaux commencèrent à se produire. Les biens du duc d'Orléans furent mis sous le séquestre; l'usine partagea leur sort, et la fabrication s'arrêta. Bientôt, la guerre continentale empêchant l'importation des soudes espagnoles, l'industrie française, aux abois, manqua des éléments essentiels à son travail. Dans cette conjoncture, sur la proposition de Carny, le Comité de Salut public somma les inventeurs de procédés susceptibles de convertir le sel marin en soude, de faire à la patrie le sacrifice de leurs découvertes. C'est ce que fit Leblanc : le premier, il offrit ses procédés au Comité ; bientôt un rapport de Lelièvre , Pelletier , d'Arcet et Giroud les rendit publics, mais il ne fut pas donné à Leblanc de les mettre lui-même en pratique. Les biens du duc d'Orléans furent vendus, et l'usine avec eux; plus tard, cependant, cette même usine fut rendue à Leblanc, comme indemnité du dommage que lui avait causé la publication de son procédé; mais il ne put trouver les capitaux nécessaires pour la mettre en activité, et malgré tous ses efforts, malgré un travail incessant, il ne put que végéter jusqu'en 1806, époque de sa mort.

Cependant, si l'auteur de cette belle découverte succombait, il n'en était pas ainsi de la découverte elle-même; malgré la difficulté qu'éprouvait l'industrie à se procurer alors du salpêtre, pour produire l'acide sulfurique et par suite le sulfate de soude, le procédé de Leblanc fut bientôt mis en pratique par plusieurs usines. Ce fut d'abord Payen, puis Carny qui l'appliquèrent : le premier, près Paris, le second, à Dieuze. La fabrication de la soude grandit rapidement, et dès 1806, on remarquait, à l'Exposition des produits de l'industrie, des glaces, envoyées par l'usine de Saint-Gobain, et fabriquées au moyen de la soude artificielle. Cependant le produit nouveau présentait un défaut qui souvent le faisait rejeter par le commerce; ce défaut consistait dans sa nature sulfurée. D'Arcet trouva la cause de cette imperfection; le four de Leblanc était rectangulaire, et la flamme n'agissant pas avec une énergie suffisante près des angles, il en résultait une transformation partielle du sulfate de soude en sulfure de sodium. Pour parer à ce défaut, d'Arcet arrondit ces angles et transforma le four rectangulaire en un four elliptique. Grâce à ce

perfectionnement, qui complétait la découverte de Leblanc, la fabrication de la soude artificielle prit rapidement un prodigieux essor ; dès 1812, malgré la prohibition absolue des soudes étrangères, le prix de cette substance avait baissé des deux tiers.

Aujourd'hui la fabrication de la soude est encore pratiquée exactement d'après les principes que nous venons d'exposer; la méthode est restée la même, quelques dispositions de détail ont seules varié, comme nous le verrons bientôt, et encore ces différentes modifications ne portent-elles que sur la forme des fours.

PROCÉDÉ DE LEBLANC, ACTUELLEMENT EN PRATIQUE.

*Théorie.*—Si l'on chauffe à une température suffisamment élevée un mélange de sulfate de soude et de carbonate de chaux, une double décomposition s'opère : il se forme du sulfate de chaux et du carbonate de soude. Mais sitôt que l'on fait intervenir, sur le produit obtenu, l'eau qui doit dissoudre ce dernier sel, une double décomposition inverse se produit, grâce à l'insolubilité du carbonate de chaux, et l'on retombe sur les produits primitifs. Si, d'un autre côté l'on calcine du sulfate de soude avec du charbon, on obtient du sulfure de sodium. Ces deux réactions ne sont donc, ni l'une ni l'autre, susceptibles de fournir directement du carbonate de soude; mais, si l'on vient à les combiner ensemble, le résultat est complétement modifié. Si, en effet, au premier mélange on ajoute du charbon, et si l'on soumet le tout à la calcination, le sulfate de chaux, au moment de sa formation, est réduit par celui-ci préférablement au sulfate de soude, et l'on obtient un mélange de carbonate de soude et de sulfure de calcium. Cependant la simple calcination de ces substances, en proportions équivalentes, ne saurait être utilisée dans la pratique; en effet, comme dans le premier cas, au moment du lessivage, une double décomposition se produisant entre les deux sels solubles, carbonate de soude et sulfure de calcium, on n'obtiendrait que du carbonate de chaux et du sulfure de sodium.

Pour isoler complétement le carbonate de soude par cette méthode, il faut insolubiliser le sulfure de calcium; c'est à quoi l'on parvient. en doublant la dose de chaux nécessaire pour la réaction ci-dessus;.au sulfure de calcium formé, vient alors se combiner une quantité équivalente de chaux, qui forme avec lui un oxysulfure insoluble, combinaison inconnue au temps de Leblanc, mais que la patience et les tâtonnements avaient appris celui-ci à former. La réaction, à laquelle est due la formation de

la soude artificielle, peut donc essentiellement être représentée par l'équation suivante :

$$(NaO,SO^3)^2 + (CaO,CO^2)^3 + C^{18} = (NaO,CO^2)^2 + CaO(CaS)^2 + CO^{20}$$

| Sulfate de soude. | Carbonate de chaux. | Charbon. | Carbonate de soude. | Oxysulfure de calcium. | Oxyde de carbone. |
|---|---|---|---|---|---|

*Mélange.* — Avant d'entrer dans la description du travail lui-même, il nous faut insister sur les qualités que doivent présenter chacun des trois éléments chargés d'y concourir.

Le sulfate de soude employé peut être de deux sortes, ou bien il provient de la fabrication de l'acide chlorhydrique, et dans ce cas il est propre à être immédiatement employé ; ou bien, il provient de la fabrication de l'acide nitrique, et dans ce cas il doit être préalablement calciné dans un four, avec un équivalent de chlorure de sodium, qui transforme ainsi le bisulfate en sulfate neutre. Quelquefois, mais ce sont là des cas plus rares, on substitue ou l'on mélange aux sulfates précédents le sulfate naturel de l'Espagne ou bien celui que M. Balard a appris à extraire des eaux mères des marais salants. L'un et l'autre d'ailleurs sont prêts à être employés de suite. Dans tous les cas, le meilleur sulfate doit être poreux et léger, d'une nature homogène, et ne pas renfermer plus de 0,2 pour 100 de sel et 1,2 à 1,6 pour 100 d'acide sulfurique libre. La présence de cette petite quantité d'acide libre paraît avantageuse pour obtenir des soudes peu sulfurées.

Cependant lorsque la soude est destinée aux savonniers, il y a avantage à ne pas employer du sulfate de soude pur ; on le prépare alors en ménageant l'acide sulfurique, de telle façon qu'il renferme encore de 10 à 15 pour 100 de sel non décomposé. La présence du chlorure de sodium dans la soude est avantageuse pour la séparation du savon. Il en est de même pour la soude destinée aux blanchisseurs.

Le calcaire ou carbonate de chaux, que les ouvriers désignent sous le nom de *bloc*, doit être aussi blanc et aussi pur que possible ; il est préalablement desséché au moyen de la chaleur perdue des fours.

Le charbon employé pour la fabrication de la soude est de la houille de bonne qualité.

Avant d'opérer le mélange de ces trois substances, on commence par concasser les blocs de calcaire, préalablement séchés, en morceaux plus petits, que l'on jette ensuite dans un moulin, où ils sont broyés et criblés à la grosseur d'une noisette environ.

La houille doit être réduite en poussière fine; pour cela on la broie également dans un moulin, et les parties broyées sont ensuite tamisées à travers un crible à mailles serrées.

Lorsque les matières sont ainsi préparées, on les mélange directement dans les proportions suivantes, qui diffèrent peu de celles indiquées par Leblanc :

| Soude pour cristaux. | | Soude des savonniers. | |
|---|---|---|---|
| Carbonate de chaux... | 250 | Carbonate de chaux... | 220 |
| Sulfate de soude...... | 200 | Sulfate de soude ...... | 190 |
| Houille. .............. | 90 | Houille. .............. | 100 |

Ajoutons que, dans ce dernier cas, on a soin de laisser au milieu du mélange un vingtième environ du poids de charbon en gros morceaux; ceux-ci ont pour but de mieux diviser la masse, et de la rendre ensuite plus propre au lessivage.

*Calcination.*—La disposition des fours adoptés par l'industrie pour la calcination des mélanges précédents varie le plus souvent dans les détails, mais le principe en est toujours le même; et, pour rendre plus facile à suivre la description du travail, nous adopterons la forme de four la plus simple et d'ailleurs la plus usitée. Ce four, construit en briques réfractaires et solidement maintenues par des bandages en fer, mesure 6 mètres environ de longueur sur 2 mètres de largeur et 2 mètres également de hauteur. La sole,

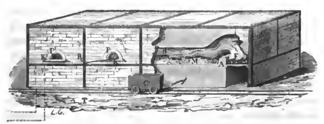


Fig. 251.—Fabrication de la soude naturelle.

supportée par une masse de béton, est formée de briques réfractaires sur champ; sa surface est elliptique aussi bien que celle du plafond dont elle est éloignée de 40 centimètres environ; de telle sorte que les angles du four se trouvent tous quatre arrondis; le plafond d'ailleurs va s'abaissant depuis le foyer F jusqu'à l'extrémité opposée du fourneau où se trouve une porte analogue aux portes P, P'. En A, près du foyer, se trouve un autel destiné à séparer le combustible des matières en réaction. Le four a 3 portes P, P' sur l'avant, autant sur l'arrière, et, enfin, une autre porte

sur la paroi latérale opposée au foyer. Devant chacune de ces portes est solidement fixé un rouleau horizontal en fonte KK′, destiné à faciliter la manœuvre des râbles RR′; enfin, du côté opposé au foyer, à gauche et à droite de la porte, se trouvent des carneaux, dont l'un dans la figure 251 est indiqué en lignes ponctuées, et qui sont destinés à entraîner la fumée et les produits volatils de la réaction.

Le travail est, dans ces fours, conduit de la manière suivante : la charge du mélange qui, pour un four de semblables dimensions est d'environ 1,500 kilogrammes, est répartie en tas égaux devant les différentes portes, chargée à la pelle à travers ces portes P, P′, puis étalée aussi soigneusement que possible sur la sole. Les parois du four, si celui-ci entre en travail, ont dû d'abord, au moyen du combustible placé en F, être portées au rouge vif; si, au contraire, l'opération succède immédiatement à une opération précédente, la charge a lieu aussitôt que les produits de celle-ci ont été enlevés. L'enfournement terminé, on ferme toutes les portes P, P′...; au bout de vingt minutes de chauffe environ la réaction et par suite la fusion de la masse commence; on ouvre alors les portes, et, pendant une demi-heure, on brasse le tout fortement avec de longs râbles en fer RR′, dont les manches n'ont pas moins de 4 à 6 mètres de longueur et dont l'extrémité est munie d'un crochet à deux dents. Ce brassage a pour but de présenter constamment de nouvelles surfaces à l'action du feu, on ferme ensuite les portes, puis après un nouveau repos, on reprend le brassage. Enfin, après une troisième *reprise*, on reconnaît que la réaction touche à sa fin; la masse a changé alors considérablement d'aspect; de pulvérulente qu'elle était, elle est devenue pâteuse, semi-fluide; de sa surface s'échappent constamment de petits jets gazeux qui brûlent avec une flamme jaune-orangé. A partir de ce moment la plus grande attention doit être apportée au travail; le brassage doit être continué d'une manière constante jusqu'à ce que les jets de gaz aient diminué, et que la soude commence à perdre de sa fluidité.

L'opération est alors terminée; elle a exigé, au total, 4 heures environ; on *abat* vivement la soude; pour cela, on approche près des portes du four de petits wagons en tôle C, puis avec des râteaux en fer, que l'on substitue aux râbles, on ramasse près des portes la matière pâteuse que par un dernier effort on fait tomber dans les chariots, où elle est abandonnée jusqu'à ce qu'elle soit refroidie; ce résultat, une fois atteint, on renverse le chariot, et

la masse solide d'un gris rosé qui s'échappe de celui-ci, après en avoir épousé la forme, constitue ce qu'on nomme un *pain* de soude.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, certaines précautions sont nécessaires au moment du défournement de la soude; si l'on veut obtenir un produit d'un grain serré, sans boursouflures, on doit, pour abattre, saisir le moment où la masse n'est ni trop sèche, ni trop liquide; si elle est trop sèche, la soude est en partie *brûlée*, le pain est noir et renferme beaucoup de sulfure de sodium; si elle est trop liquide, la soude est blanchâtre, faible en degrés et renferme beaucoup de sulfate non décomposé Quelquefois la soude est marbrée de taches rouge-brique; cet accident tient à l'imperfection du dernier brassage sur lequel l'ouvrier doit toujours porter la plus grande attention.

MODIFICATIONS A LA FORME DES FOURS.

Si la nature des substances employées pour la fabrication de la soude artificielle est identiquement la même dans tous les centres manufacturiers, si les dosages eux-mêmes n'offrent entre eux que des différences insignifiantes, dues le plus souvent à la nature des éléments mis en présence (craie, charbon et sulfate), il n'en est pas de même de la forme des fours où s'accomplit la production de ce composé. Ces fours peuvent être, suivant l'ensemble de leurs dispositions, divisés en trois classes distinctes :

1° *Fours simples.*—Ceux-ci ont toujours sensiblement la même forme, ils se rapprochent de celui que nous avons décrit, et n'en diffèrent, en général, que par leurs dimensions et par le nombre de leurs portes qui toujours est proportionné à leur grandeur. Le four de Leblanc était petit, il ne mesurait pas plus de 2 mètres sur 1 mètre 50; ceux de Payen, ceux de d'Arcet, étaient environ doubles en surface de celui-ci; enfin, le four de Clément Desormes, que nous avons pris pour exemple dans la description précédente, atteint quelquefois jusqu'à 9 mètres sur 3. Aujourd'hui on préfère, en général, les fours de grandeur intermédiaire mesurant environ 6 mètres sur 2; cependant, quelques industriels font usage de petits fours dont la charge ne dépasse pas 350 kilogram., tandis que d'autres, au contraire, employant de très-grands fours, atteignent quelquefois des charges décuples de celle-ci.

2° *Fours à gradins.*—Cette forme particulière de fours est souvent préférée; son but est de conduire dans un même espace deux opérations séparées, dont chacune est exécutée en deux temps. La

sole du four, au lieu d'être unie, est formée de deux gradins distants l'un de l'autre de 10 centimètres environ ; le reste des dispositions est d'ailleurs identique à celles que nous avons pré-

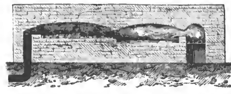


Fig. 252.—Four à gradins pour la fabrication du sel de soude.

cédemment décrites. Pour mettre le four en travail, après avoir amené ses parois au rouge, on charge, sur le gradin le plus élevé, le mélange de sulfate, de craie et de charbon. Après un premier brassage, on laisse séjourner la matière dans ce compartiment pendant 1 heure et demie. Ce temps écoulé, on ouvre les portes et l'on repousse, sur le gradin inférieur le mélange, déjà partiellement décomposé. Immédiatement, une nouvelle charge est introduite dans le compartiment que la première vient de quitter. Celle-ci séjourne encore une heure et demie dans le deuxième compartiment ; elle y est soumise aux mêmes brassages que dans les fours simples et la fabricatiou y est enfin terminée à la manière ordinaire.

Dans quelques usines, à la suite du deuxième gradin s'en trouve un troisième. On remplit celui-ci de blocs de calcaire que dessèche la chaleur perdue des deux premières parties du four.

3° *Fours à soude et à sulfate associés.* — La plus importante parmi les modifications apportées à la construction du four à soude est celle adoptée à Marseille ; les fours employés dans cette

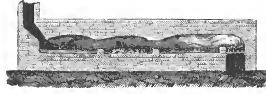


Fig. 253.—Four à fabrication simultanée de carbonate et de sulfate de soude.

localité sont à trois compartiments, et servent tous à la fois à la préparation du sulfate de soude et à sa décomposition par la craie et le charbon. Des trois compartiments, les deux plus éloignés du foyer constituent le bastringue ordinaire dont nous avons déjà

donné la description (Voy. *Acides minéraux,* chap. II, ACl). Le sel et l'acide sulfurique commencent à réagir dans le premier, puis la décomposition est achevée dans le second. Quant au troisième, le plus rapproché du foyer, c'est un four à soude ordinaire dans lequel le travail est conduit de la façon que nous avons indiquée; cette méthode présente le grave inconvénient de mettre le fabricant dans l'impossibilité de recueillir l'acide chlorhydrique. Le tirage qu'exige la production de la soude doit, en effet, être tellement énergique, qu'on chercherait en vain à faire traverser à l'acide chlorhydrique, forcé d'obéir à la vitesse des gaz du foyer, un condensateur quelconque. Mais, en échange, elle réalise une économie de combustible considérable.

Outre ces différences qui, comme on le voit, ont une assez grande importance, les fours ne présentent plus dans leur construction que des variations insignifiantes; quelquefois, comme l'indique la figure, le plafond du four est recouvert d'une plateforme sur laquelle le mélange de craie, de sulfate et de charbon

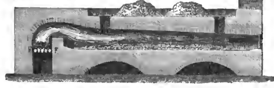


Fig. 254.—Four à soude avec plafond pour dessécher le mélange.

est desséché par la chaleur perdue du four; des ouvertures pratiquées dans ce plafond lui-même permettent de faire tomber aisément sur la sole ce mélange lorsqu'il est sec; cette disposition, quoique assez fréquemment adoptée, présente l'inconvénient de compromettre la solidité de la construction; quelquefois on se contente de placer à la partie supérieure des fours les blocs de craie qui se dessèchent ainsi peu à peu; souvent enfin, comme nous le verrons bientôt en nous occupant de la fabrication du sel de soude, des bassins recouvrent les fours et servent à obtenir économiquement l'évaporation des liqueurs.

## V. — LESSIVAGE ET FABRICATION DU SEL DE SOUDE.

Le pain de soude tel qu'on le retire des fours, ou, pour donner à ce produit son nom commercial, la *soude brute*, est un mélange de carbonate de soude et d'oxysulfure de calcium. Dans cet état, elle convient à quelques industries (§ IX); mais il en est d'au-

tres, et c'est le plus grand nombre, pour lesquelles il est nécessaire de séparer le carbonate de soude utile de l'oxysulfure de calcium inutile et même nuisible. C'est au moyen de lavages à l'eau, basés sur la solubilité du premier de ces corps et l'insolubilité du second que s'opère cette séparation. Les eaux de lavage ainsi obtenues, concentrées ensuite et soumises à l'évaporation à sec, laissent un résidu blanc, amorphe de carbonate de soude sec, $NaO,CO^2$, que le commerce désigne sous le nom de *sel de soude*.

### LESSIVAGE.

L'opération du lessivage de la soude brute est extrêmement délicate; d'eun part, en effet, il est nécessaire d'enlever aux pains sortis du four toute la matière utile qu'ils renferment; d'une autre, il faut soigneusement éviter d'introduire dans ce produit quelqu'un des corps étrangers que renferme la masse, éviter, par exemple, de dissoudre les sulfures. On parvient à ce dernier résultat en n'employant, comme dissolvant, que de l'eau froide, ou tout au plus légèrement tiède, et l'on obtient le premier en faisant subir à la soude un lavage méthodique, c'est-à-dire, en soumettant la même matière à l'action successive de plusieurs eaux. En outre, et pour économiser autant que possible le combustible nécessaire à l'évaporation, on fait en général passer successivement les mêmes eaux sur plusieurs quantités de soude, de manière à les charger de sel autant que possible, à les saturer à froid, en un mot. Plusieurs dispositions ingénieuses permettent de parvenir à ces résultats.

*Touillage*.—La plus ancienne méthode de lessivage, et la plus simple, sinon la plus avantageuse, est celle du *touillage*. Elle consiste à pulvériser la soude brute, à la tamiser, puis à la mélanger dans un tonneau, avec quatre fois son poids d'eau; on laisse ensuite reposer ce mélange et l'on obtient ainsi une première solution que l'on décante; celle-ci est mélangée avec une nouvelle quantité de soude brute, et l'on répète trois ou quatre fois ce traitement. En même temps, la solution décantée du premier tonneau est remplacée par de l'eau pure qui agit de la même façon, et repasse ensuite sur les autres tonneaux. De telle sorte que, grâce à ce lessivage méthodique, la soude s'épuise peu à peu de sels solubles, et ne laisse plus finalement qu'une matière grise insoluble, essentiellement composée d'oxysulfure de calcium, et qu'on désigne sous le nom de *marc de soude*. Mais cette méthode, on le conçoit, présente de graves inconvénients. En effet, d'une part,

l'action dissolvante de l'eau n'y est point continue, elle ne peut s'exercer qu'au moment même de l'agitation et, comme celle-ci ne peut-être très-prolongée, les quantités dissoutes ne sont jamais considérables; d'une autre, elle exige une main-d'œuvre considérable. Aussi est-elle abandonnée aujourd'hui, et remplacée par des méthodes plus régulières; celles-ci sont basées sur deux principes : la filtration et le déplacement. Quatre procédés principaux en dérivent ; nous nous contenterons de les décrire sommairement sans insister sur les perfectionnements de détail que chaque industriel peut varier à l'infini pour chacun d'eux.

*Filtration simple.* —La méthode de lessivage par filtration la plus simple, mais aussi la moins avantageuse, à cause de la main-d'œuvre qu'elle nécessite, consiste à placer la soude brute dans des cuves en tôle, munies d'un faux fond percé de trous, et dans lesquelles on la fait séjourner quelque temps au contact de l'eau. Une série de cuves en tôle A, B, C, D, etc., mesurant environ 1 mètre 50 cent. de hauteur, 1 mèt. 80 cent. de largeur, et 2 mèt. de longueur, sont placées côte à côte sur un massif en maçonnerie; chacune d'elles porte, à 25 cent. du fond à peu près, un faux fond en bois percé de trous, ou en tôle perforée d'une épaisseur convenable. Un caniveau en bois K, placé au-dessus de la série de

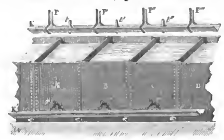


Fig. 255.—Lessivage de la soude par filtration simple.

cuves, disposé en pente et maintenu par des ferrures F, F', conduit au moyen des tampons $t$, $t'$, $t''$, etc., les liquides dans chacune des cuves. Celles-ci portent, en outre, au-dessous du faux fond des robinets $r$, $r'$, $r''$, etc., qui permettent de faire écouler dans un caniveau K' les liquides qu'elles renferment. Au moyen de cet appareil, on opère de la manière suivante : Les pains de soude sont d'abord concassés à coups de merlin en morceaux de la grosseur de la tête environ; ces morceaux sont amoncelés sur le faux fond des cuves où ils doivent subir plusieurs lavages succes-

sifs. Supposons un jeu de trois cuves A, B, C, la cuve A étant remplie de soude neuve, la cuve B de soude ayant subi un premier lavage, la cuve C de soude en ayant subi deux. Dans chacune des trois cuves, on fait arriver par le caniveau K des petites eaux provenant de lessivages précédents. On laisse ces eaux séjourner huit heures dans chacune des cuves; au bout de ce temps, les eaux de A, c'est-à-dire celles qui ont séjourné sur la soude neuve, marquent 30°; on les laisse écouler par *r* dans le caniveau K'; les deuxièmes eaux de B, les troisièmes de C, dont le titre est infiniment plus faible, s'écoulent en même temps, et vont dans des bassins de repos se réunir aux premières eaux de A, dont elles abaissent le titre à 25° environ. On verse alors de nouveau des petites eaux sur A et B, et en même temps sur une autre cuve D que l'on vient de remplir de soude neuve; au bout de huit heures, les eaux de celles-ci, jointes aux deuxièmes de A et aux troisièmes de B, vont dans les bassins se mélanger avec les produits de la première opération, et ainsi de suite, de telle sorte que c'est en réunissant toujours les eaux de trois cuves, parvenues chacune à un degré d'épuisement différent que l'on obtient des lessives titrant constamment 25° environ. Lorsqu'une cuve a subi trois lavages de huit heures chacun, on y fait arriver non plus de petites eaux, mais de l'eau pure d'abord, puis de l'eau chauffée à 50° environ. Les solutions obtenues alors ne sont plus envoyées aux bassins de repos, elles constituent les petites eaux destinées à opérer, comme nous l'avons vu, de nouvelles dissolutions.

Lorsque l'opération du lessivage est terminée, c'est-à-dire lorsque les petites eaux ne titrent qu'un degré environ, on vide à la pelle le marc de soude presque pulvérulent que renferme la cuve épuisée, et l'on charge à sa place une nouvelle quantité de soude brute.

*Filtration méthodique.*—Une modification ingénieuse, apportée à cette méthode et adoptée dans quelques usines d'Angleterre, du Midi et de l'Ouest, permet d'obtenir un lessivage parfait, tout en réalisant une grande économie de main-d'œuvre. Dans chacune des cuves que nous venons de décrire, on introduit un tuyau en tôle T, ouvert à ses deux extrémités, et dont l'inférieure se termine par une section diagonale; ce tuyau porte, en outre, vers la partie supérieure, une tubulure latérale de même diamètre, de telle sorte que le tuyau est en réalité muni de trois orifices. Le rôle de ce tuyau, et son importance, au point de vue d'un lessivage méthodique, sont faciles à comprendre. Supposons, en effet, que sur le faux fond F' de

la cuve, on ait amoncelé des blocs de soude, qu'au moyen du robinet $r'''$ on ait rempli cette cuve d'eau, et qu'on ait prolongé le contact pendant un temps suffisant; la cuve se trouvera remplie d'un liquide dense constituant une solution de soude à 20,25 ou 30°. Si, maintenant, on fait de nouveau arriver de l'eau par $r'''$ dans cette cuve, cette eau pressera sur la surface du liquide qu'elle contient, et d'après le principe de l'équilibre des liquides dans les vases communiquants, celui-ci s'élèvera de bas en haut à travers le tube T, et se déversera par son orifice latéral $t'$. Tel est, en effet, le rôle et le but de ce tuyau; il sert à conduire, sans main-d'œuvre, pour ainsi dire, les liquides d'une cuve dans l'autre,

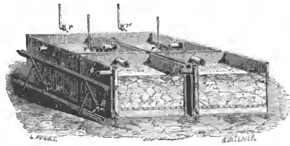


Fig. 256.—Lessivage de la soude par filtration méthodique.

et permet, par conséquent, de réaliser à peu de frais un lavage parfaitement méthodique. D'ailleurs, au moyen d'un tampon entrant par l'orifice supérieur du tuyau, et descendant au-dessous de la tubulure latérale, il est toujours facile d'empêcher l'écoulement par l'un ou par l'autre des deux tuyaux dont chaque cuve est munie, en général. Quatre lavages suffisent d'habitude pour opérer par ce moyen la dissolution de tout le sel renfermé dans la soude brute. Considérons donc quatre cuves. L'une contiendra de la soude ayant déjà subi trois lavages et ne renfermant plus, par suite, qu'une faible quantité de sels; sur celle-ci l'on fera arriver des petites eaux qui, après lui avoir enlevé ce qu'elle renfermait encore, s'écouleront sur la deuxième cuve qui, n'ayant subi que deux lavages, les enrichira considérablement; cette solution passera ensuite sur la troisième cuve que l'eau n'avait encore traversée qu'une fois, et, enfin, elle ira séjourner sur la quatrième dans laquelle on vient en dernier lieu d'introduire de la soude neuve. De là, elle s'écoulera dans le caniveau et se rendra aux réservoirs. Cela fait, on vidangera la cuve épuisée,

on la remplira de soude neuve; puis, au moyen de bouchons adaptés à d'autres tuyaux, on changera la marche des liquides, de manière à les saturer de la même manière l'un après l'autre. Il est inutile, d'ailleurs, d'insister sur le jeu de cette opération, son mécanisme est des plus simples. Ajoutons que des robinets placés à la partie inférieure de chaque cuve, au-dessous du faux fond, permettent de vidanger les eaux faibles qui ne doivent pas être conduites au bassin de réserve, mais dont on fait usage pour opérer de nouvelles solutions. Ces eaux, pompées dans des réservoirs spéciaux, sont amenées dans les cuves par les robinets $r$, $r'$, $r''$, $r'''$.

*Déplacement.* — La méthode par déplacement la plus usitée consiste à introduire la soude dans des paniers mobiles, que l'on présente à des eaux de plus en plus pures, au fur et à mesure que la soude s'affaiblit elle-même. On l'exécute de la manière suivante :

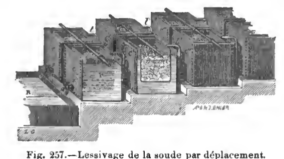


Fig. 257.—Lessivage de la soude par déplacement.

la soude, après avoir été quelque temps abandonnée dans un atelier humide, où elle commence à se déliter, est broyée dans des tours, des moulins ou des cylindres cannelés, puis, dans cet état, soumise à la lévigation. L'appareil se compose de cuves rectangulaires en tôle C, C', associées deux à deux et disposées sur des gradins; le nombre de couples ainsi réunis pour constituer une batterie est de douze à quinze, en général. Dans chacune de ces cuves peut être immergé une sorte de panier cylindrique ou rectangulaire P en tôle. Celui-ci est muni de trous à sa partie inférieure, et supporté au moyen d'une barre de bois s'appuyant sur les parois de la cuve. C'est dans ces paniers que la soude est placée après avoir été préalablement broyée. Les deux cuves inférieures C de la batterie sont munies de robinets qui permettent de faire écouler leur contenu dans des bassins de repos. Les deux cuves supérieures, que la figure ne peut montrer, sont placées

directement au-dessous de robinets ou de conduits susceptibles d'amener dans ces cuves soit de l'eau pure, soit des petites eaux, de telle sorte que l'eau qui arrive pure à la partie supérieure est saturée lorsqu'elle s'écoule en Z, Z', et que la soude, au contraire, neuve à la partie inférieure, est complétement épuisée lorsqu'elle arrive aux cuves des gradins les plus élevés. L'opération est, dans cet appareil, conduite de la manière suivante : Lorsque la soude placée dans les cuves les plus élevées est épuisée, on enlève les paniers qui la renferment; cela fait, on laisse écouler dans ces cuves un volume d'eau égal à celui des paniers enlevés, puis on y place ceux de l'étage immédiatement inférieur; l'immersion de ceux-ci déplace un volume d'eau égal à celui qu'on vient d'ajouter, cette eau s'écoule alors au moyen du tube recourbé $t$, $t'$ dans la cuve inférieure; dans celle-ci on remplace les paniers enlevés par ceux de la cuve inférieure, un égal volume d'eau s'écoule dans celle-ci, et ainsi de suite, de telle sorte que, successivement, tous les paniers remontent d'un degré, et qu'un volume d'eau égal au leur est déplacé de haut en bas dans toute la série des cuves. D'ailleurs, on a eu soin d'abord de laisser écouler des cuves C un même volume de lessive à 30°. De cette façon, les paniers de la cuve C'' remontent à l'étage supérieur, les paniers P' passent dans la cuve C'', les paniers P dans la cuve C' et la cuve C est prête à recevoir une nouvelle charge de soude neuve.

Le séjour des paniers dans chacune des cuves est d'une demi-heure environ; chacun d'eux renferme 50 kilogram. de soude brute. Ils sont transportés à bras d'hommes d'un degré à l'autre; quelquefois ce transport a lieu au moyen d'un petit chariot roulant sur une charpente horizontale placée au-dessus des cuves, et permettant de soulever les paniers au moyen de poulies.

*Déplacement et filtration réunis.* — Dans une importante usine de l'est de la France, nous avons vu employer une autre méthode de déplacement qui entraîne une main-d'œuvre plus considérable encore que la précédente, mais qui cependant paraît fournir des résultats avantageux : Quatre cuves plates (fig. 258) en tôle rivée A, B, C, D, mesurant environ 3 mètres sur 2 mètres, et 0m,50 de profondeur, sont disposées en gradins l'une à côté de l'autre; des robinets $r$, $r'$, $r''$, $r'''$ permettent de décanter dans chacune d'elles le liquide de la cuve supérieure. La soude, après avoir été broyée fin, est d'abord chargée dans la cuve inférieure A, que l'on doit supposer vide, puis on laisse

couler dans celle-ci, comme dissolvant, la lessive qui vient de séjourner en B; cela fait, on laisse écouler en B la lessive de C, en C la lessive de D; et l'on remplace cette dernière dans la cuve D par de petites eaux ou par de l'eau pure. Quand toutes

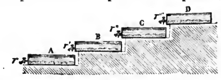


Fig. 258.—Lessivage de la soude par filtration et déplacement réunis.

ces lessives ont séjourné un temps suffisant dans les cuves, on fait écouler A, descendre d'un étage les eaux B, C, D; on enlève le marc que renferme cette dernière cuve, puis on reporte à la pelle le résidu C dans la cuve D, le résidu B dans la cuve C, et la soude qui a déjà subi en A un premier lavage sert à garnir la cuve B. On charge alors sur A une égale quantité de soude neuve; de telle sorte que, dans ce déplacement, l'eau fraîche rencontre toujours la matière la moins riche, et que la lessive alcaline va toujours en s'enrichissant.

Il est à présumer que les avantages attribués à cette méthode résultent de ce que chaque charge de soude est remuée quatre fois à la pelle, et qu'ainsi les surfaces de contact se trouvent quatre fois changées, tandis que, dans les autres méthodes, le même morceau de soude brute occupe toujours la même place, depuis le commencement jusqu'à la fin de l'opération, et que, si quelque noyau salin vient à échapper à la première eau, il échappe de même, selon toute probabilité, à l'action des lavages suivants.

*Carbonatation des lessives de soude.*—La calcination du sulfate de soude au contact de la craie et du charbon ne donne pas seule-


Fig. 259.— Appareil pour carbonater les lessives.

ment naissance à du carbonate de soude. Dans certains cas, et alors surtout que l'on a employé un excès de chaux, les lessives renferment une certaine quantité de soude caustique. Avanta-

geuse dans certains cas, cette causticité du sel de soude est au contraire nuisible dans certains autres. Aussi les fabricants se préoccupent-ils souvent des moyens à employer pour faire passer à l'état de carbonate la soude ainsi caustifiée. D'ailleurs, cette opération offre toujours pour le fabricant l'avantage d'augmenter le poids du produit. Cette carbonatation de la soude s'opère simplement en dirigeant un courant d'acide carbonique dans la lessive. Pour obtenir ce résultat, M. Lestelle a fait construire dans une des premières usines du Midi un appareil basé sur le même principe que le tube à boules employé par M. Gay-Lussac pour l'analyse des manganèses. Les lessives caustiques à 25° Baumé, et marquant environ 12 à 15° à l'alcalimètre, sont conduites dans des cuves en tôle de 4 à 5 mètres de longueur, sur 1m20 de largeur, et 0m80 de hauteur. Dans celles-ci est soutenue par des tiges métalliques une lame de plomb cannelée, formant une série de petites capacités de 20 cent. de hauteur environ, où barbote et séjourne le gaz acide carbonique qui arrive par le tube T. Ce gaz est obtenu en faisant réagir sur du carbonate de chaux les résidus de la préparation du chlore. Après avoir été ainsi soumises pendant 12 heures à l'action de l'acide carbonique, les lessives sortent de cet appareil à l'état de neutralité parfaite.

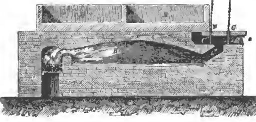
### FABRICATION DU SEL DE SOUDE.

Quel que soit le mode de lessivage employé, les eaux qui, en général, ont été amenées à 25° ou 30°, sont conduites dans de grands réservoirs en tôle, où elles déposent et s'éclaircissent, et où les pompes vont ensuite les chercher lorsqu'on veut les soumettre à l'évaporation. Celle-ci, commencée dans des chaudières en tôle chauffées à feu nu ou par la chaleur perdue du four, est le plus souvent achevée dans un four spécial.

La concentration, dans les chaudières chauffées à feu nu, n'est pas la plus usitée aujourd'hui; elle nécessite, en effet, une dépense de combustible qu'il est facile d'économiser. Elle est, d'ailleurs, conduite de la manière suivante : Une série de trois ou quatre chaudières plates en tôle est disposée en gradins; sous la chaudière inférieure est placé un foyer dont la flamme circule également sous les autres; échauffées par ce foyer, les lessives se concentrent peu à peu; au fur et à mesure que le liquide de la première chaudière s'évapore, on le remplace au moyen de siphons par celui des chaudières suivantes; enfin, la concentration étant arrivée au point convenable dans cette première chaudière,

le carbonate de soude commence à s'y précipiter à l'état solide. Lorsque ce résultat est atteint, on enlève de la surface et du fond le sel, au moyen de larges écumoires, au fur et à mesure qu'il se précipite. On le place dans de grandes trémies en bois doublées de plomb, où il est abandonné jusqu'à ce que, par l'égouttage, il se soit partiellement desséché. La dessiccation est ensuite achevée sur des plates-formes de fonte fortement chauffées, où on l'agite constamment au moyen de ringards en fer. Le sel de soude obtenu de cette façon est, en général, plus pur que celui préparé par l'évaporation à sec des lessives; il est surtout recherché par les teinturiers et les imprimeurs sur tissus, dont l'industrie réclame une substance aussi pure que possible, et surtout débarrassée de cyanures et de sulfocyanures.

Le mode de fabrication du sel de soude le plus répandu aujourd'hui est celui qui s'exécute dans des fours spéciaux. Chaque four, semblable à celui que représente la figure, est surmonté de deux bassins ou cuves en tôle D, E, mesurant environ 80 centim. de profondeur; l'un de ces bassins est destiné à fabriquer du sel à 82°, livrable immédiatement au commerce, et ne reçoit que des eaux titrant de 20° à 25° Baumé; l'autre est destiné à produire le sel propre à la fabrication des *cristaux de soude* (§ VI), et désigné sous le nom de *sel calciné* : il ne reçoit que des eaux à faible degré,


Fig. 260.—Four et bassins pour la fabrication du sel de soude.

qui donnent un sel riche à la vérité, mais généralement coloré, et qui, pour être transformé en produit de bonne qualité, doit être soumis à un nouveau travail. C'est dans ces bassins que commence, par la chaleur perdue du four A B, la concentration des lessives. Celles-ci sont pompées et dirigées dans les bassins où on les laisse jusqu'à ce que, par la concentration, elles marquent à chaud 33° Baumé. On les siphonne alors et on les fait tomber directement dans le four, dont la sole est recouverte par une couche épaisse de carbonate desséché. Sous l'influence de la chaleur consi-

dérable qui s'y trouve développée, le liquide s'évapore rapidement, et la masse se résout bientôt en pâte ou bouillie liquide. A partir de ce moment, l'ouvrier chargé du four ne doit plus quitter un instant la matière. Celle-ci se recouvre d'abord d'une croûte rougeâtre qui paraît due à la présence de matières organiques; l'ouvrier la râtisse avec un râteau en fer à dents rapprochées, il renouvelle ainsi les surfaces, et active la combustion des impuretés organiques. Aussitôt que la masse commence à durcir, au râteau il substitue un ringard en fer avec lequel il rassemble peu à peu tout le sel en un tas assez éloigné du foyer; enfin, il termine l'opération au moyen d'une spatule en fer, avec laquelle il écrase et granule la masse autant que possible.

Le four ne doit être chauffé vigoureusement que pendant l'évaporation du liquide; des registres F, G, et des carneaux C, C′ permettent de diriger les produits de la combustion soit dans la cheminée d'appel, soit sous les bassins E, D; ils permettent, en outre, de régler le feu qui doit être égal et constant. Le foyer doit être touché rarement, de manière à éviter l'entraînement des cendres qui viendraient altérer la blancheur et la pureté du sel de soude.

## VI. — FABRICATION DES CRISTAUX DE SOUDE.

Ainsi que l'ont appris les Notions de chimie, le carbonate de soude est susceptible de produire de magnifiques cristaux (V. *Introduction*, p. 150). Il est alors hydraté, correspond à la formule NaO,CO², 10HO, et renferme par suite 64 pour 100 d'eau environ. Certaines industries exigent que le carbonate de soude leur soit livré sous cette forme, que l'on obtient en soumettant le sel de soude sec, NaO,CO², à deux cristallisations successives.

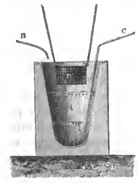


Fig. 261.—Dissolution du sel de soude pour la fabrication des cristaux.

Le sel de soude, obtenu dans les opérations précédentes, est dissous dans des chaudières coniques en tôle, que traverse par le tuyau C un courant de vapeur. Pour cela, on le place dans une petite cuve en tôle D, percée de trous et mobile au moyen de poulies. Par le robinet B, on remplit aux trois quarts la chaudière d'eau, on plonge la cuve D, pleine de sel, dans cette eau, en

prenant le soin, pendant l'opération, de la soulever au fur et à mesure que le volume de la solution augmente, et l'on fait arriver par C un jet de vapeur. La température de l'eau s'élève rapidement, le sel se dissout, la solution plus lourde tombe au fond de la chaudière, et l'eau non encore chargée de sel remontant, par suite de sadensité plus faible, vient à la surface dissoudre de nouvelles quantités de carbonate de soude. Grâce à cet artifice, le sel se dissout rapidement. Lorsque la solution marque 30 à 32° Baumé, on laisse reposer; puis on siphonne les liqueurs et on les conduit dans de grands cristallisoirs en tôle, mesurant 5 mètres de longueur, 2 mètres de largeur, 0$^m$,45 de profondeur, et situés dans un endroit bien aéré. Au bout de cinq ou six jours, par une température moyenne, la cristallisation du carbonate de soude est terminée; on fait écouler les eaux mères par un trou de bonde situé à la partie inférieure des cristallisoirs et fermé au moyen d'un tampon en bois; ces eaux mères, qui renferment du chlorure de sodium, du sulfate de soude, de la soude caustique et un peu de sulfure, servent à faire du sel à bas degré, marquant de 40° à 50°. Les cristaux sont détachés au moyen de pinces, égouttés sur une aire inclinée, puis soumis à une nouvelle cristallisation.

Dans ce but, on les dissout dans une chaudière conique en tôle A, semblable à celle employée dans la première opération, mais chauffée à feu nu par le foyer C dont la flamme, au moyen des carneaux D, D, circule tout autour de l'appareil. On remplit celui-ci de cristaux, on ajoute par le conduit B un peu d'eau, puis on chauffe; l'eau de cristallisation suffit pour faire entrer rapidement tout le carbonate en fusion. Lorsque ce résultat est atteint, on enlève le feu, on ferme le dessus de la chaudière avec un couvercle en bois, puis on laisse reposer. Quand le repos a été jugé suffisant, les eaux sont siphonnées dans un réservoir, puis de là versées au moyen de poêlons dans de petites marmites en fonte de 40 à 50 centimètres de diamètre, où elles sont abandonnées à la cristallisation; celle-ci est, en général, complète au bout de huit jours; on perce alors la surface cristallisée, on laisse écouler les eaux

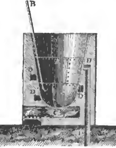


Fig. 262.—Dissolution à feu nu et purification du carbonate de soude fourni par la première cristallisation.

mères, puis on détache de la marmite le pain de cristaux qu'elle renferme. Pour cela, on plonge la marmite dans l'eau chaude, ou bien on la place dans une caisse en plomb épousant exactement sa forme et dans laquelle arrive un jet de vapeur. Dans les deux cas, la marmite s'échauffe, les cristaux touchant ses parois commencent à fondre légèrement, et il suffit de la renverser pour que le pain se détache en entier. Ces pains sont portés à égoutter, on les brise ensuite avec une masse en bois, puis on les dépose dans la sécherie, vaste chambre chauffée à 15° ou 18°C. Aussitôt que les cristaux sont secs, on les enlève, et on les embarille immédiatement, dans la crainte de les voir s'effleurir, ainsi qu'ils le font au contact de l'air, et se transformer en carbonate monohydraté $NaO, CO^2, HO$.

## VII. — DIFFÉRENTES MÉTHODES PROPOSÉES POUR LA FABRICATION DU SEL DE SOUDE.

La transformation du sel marin en carbonate de soude a depuis longtemps préoccupé les chimistes, et dès la fin du siècle dernier, lorsque, sur la proposition de Carny, le comité de Salut public ordonna la publication des procédés existants, on en comptait cinq différents à côté de celui de Leblanc. Depuis cette époque, de nombreuses tentatives ont encore été faites pour remplacer ce procédé; mais un très-petit nombre d'entre elles seulement ont été entreprises d'après des principes nouveaux; leurs inventeurs ont, en général, plutôt cherché à perfectionner les procédés dont nous parlons. Il nous suffira donc de rappeler ceux publiés à cette époque; et d'examiner les perfectionnements apportés à chacun d'eux, quoique, en somme, ils n'aient jusqu'ici fourni aucun résultat qui leur permette de lutter avec le procédé Leblanc.

Ces procédés sont de deux ordres différents; les uns s'attaquent directement au chlorure de sodium, les autres exigent la transformation préalable de ce sel en sulfate de soude.

Le procédé de Guyton et Carny consistait, ainsi que nous l'avons déjà vu, à humecter de la chaux avec une solution de sel marin; abandonné à l'air, le mélange se recouvrait bientôt d'efflorescences de carbonate de soude que l'on pouvait extraire par le lessivage, mais la production de la soude par ce procédé ne pouvait être assez considérable pour satisfaire à la consommation.

Les mêmes chimistes avaient proposé de décomposer l'acétate

de plomb par le sel et de soumettre à la calcination l'acétate de soude ainsi formé; mais, par le haut prix des matières employées, on reconnaît aisément que ce procédé est absolument inapplicable.

Guidés par une expérience de Scheele, Chaptal et Bérard traitaient le sel marin par la litharge au sein de l'eau; bientôt une réaction qu'activait l'agitation du mélange donnait naissance à un oxychlorure de plomb employé en peinture, et à une solution de soude caustique. La production de la soude par ce moyen était considérable, mais le prix élevé de la litharge ne permettait pas de rendre le procédé industriel.

Le plus ancien de ces procédés, celui du P. Malherbe, est à coup sûr le plus intéressant : il consistait à chauffer le sulfate de soude avec du charbon et du fer métallique ; il se produisait ainsi d'une part du sulfure de fer, de l'autre de la soude caustique qui formaient une masse solide, noire, dont le lessivage permettait d'extraire l'alcali.

D'un autre côté, Ribeaucourt avait proposé de calciner le sulfate de soude avec du charbon ; la substance alcaline qu'il obtenait ainsi, et qu'il croyait être du carbonate de soude, n'était autre que du sulfure de sodium.

De tous ces procédés, les deux derniers seulement sont dignes de fixer l'attention, non point sans doute par eux-mêmes, mais par les perfectionnements qui peuvent y être introduits. Celui de Ribeaucourt, par exemple, dont la première idée est due à De la Métherie, pourrait servir de base à la méthode la plus parfaite de fabrication de la soude. Théoriquement, en effet, il suffirait de traiter par l'acide carbonique le sulfure de sodium ainsi obtenu pour le transformer en carbonate de soude, en même temps que l'hydrogène sulfuré, dégagé dans cette réaction, brûlé pour la production de l'acide sulfurique, permettrait de récupérer tout le soufre employé à l'état de sulfate de soude. Ce procédé, dont la première idée d'ensemble est due à Leblanc et Dizé, n'a pas jusqu'ici donné de résultats pratiques. Expérimenté, en 1827, par Pelletan, et plus récemment par Valerio, Spence, etc., modifié par la substitution des bicarbonates à l'acide carbonique, il est toujours resté à l'état de méthode purement théorique.

Le procédé dont la première idée est due au P. Malherbe a été repris, dans ces dernières années, et profondément modifié par M. Kopp. Appliqué en Angleterre sur une grande échelle, il paraît avoir donné des résultats très-satisfaisants. Comme le P. Malherbe,

M. Kopp se préoccupe de préparer non pas une soude calcaire, mais une soude ferrifère ; seulement, et c'est là le point essentiel, au fer il substitue l'oxyde de ce métal. Il opère de la manière suivante : 125 kilogram. de sulfate de soude, 80 de peroxyde de fer, et 55 de charbon sont mélangés, puis calcinés dans un four à soude ordinaire; les phénomènes sont exactement les mêmes que dans le procédé habituel; le travail est aussi le même. Le pain de soude défourné, et composé de sulfure de fer et de soude caustique, est placé sur une grille en fonte dans un hangar couvert où pénètre à la partie inférieure un courant d'acide carbonique; peu à peu, sous l'influence de ce gaz, la soude se carbonate, se délite, tombe à travers la grille, et vient former sur le sol du hangar une masse pulvérulente qui, soumise aux lessivages méthodiques ordinaires, se sépare très-nettement en sel de soude et en sulfure de fer. Celui-ci, moulé sous la forme de briques, est brûlé dans les foyers à soufre pour la production de l'acide sulfurique, et laisse un résidu de peroxyde de fer qui peut immédiatement servir à de nouvelles opérations. Le caractère essentiel de ce procédé consiste dans la récupération du soufre par ce moyen ; c'est un avantage considérable qu'il présente sur le procédé de Leblanc, où tout le soufre est perdu à l'état d'oxysulfure de calcium. Théoriquement, si aucune perte accidentelle ne venait à se produire, la fabrication de l'acide sulfurique et de la soude basée sur ce principe n'aurait besoin que de deux produits, le chlorure de sodium et les nitrates; tous les autres composés, faisant la navette, ne feraient que changer d'état, et rentreraient constamment dans la fabrication.

Dans ces dernières années, plusieurs chimistes se sont occupés d'une méthode de fabrication de la soude basée sur un principe tout différent. Ce principe, dont la théorie était connue depuis longtemps, et que, plusieurs fois déjà, l'on avait essayé d'introduire dans la pratique, consiste à faire réagir le chlorure de sodium sur le carbonate d'ammoniaque, de manière à obtenir, par une double décomposition, du carbonate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque qui, transformé ensuite en carbonate, rentre dans la fabrication et sert à la production d'une nouvelle quantité de sel de soude. M. Turck d'une part, M. Schlœsing d'une autre, ont particulièrement cherché à tirer de cette réaction un procédé industriel.

La méthode suivie par M. Turck, et brevetée par lui le 26 mai 1854, est la suivante : On mélange du sel marin avec une

quantité d'eau égale à deux fois son poids, puis on ajoute à ce mélange du bicarbonate d'ammoniaque solide en proportion telle que l'ammoniaque qu'il contient représente les 22 centièmes du poids du sel. Au contact de ces substances, une réaction se produit, la masse se transforme en une bouillie pâteuse de bicarbonate de soude insoluble et de chlorhydrate d'ammoniaque soluble; on laisse égoutter, mais cette simple opération ne suffit pas pour enlever au bicarbonate tout le sel ammoniacal. En effet l'eau qui mouille le premier de ces sels renferme encore la moitié environ du chlorhydrate d'ammoniaque produit. Pour enlever complètement celui-ci, on soumet le bicarbonate de soude à des lavages méthodiques, que l'on arrête lorsque les eaux ne marquent plus que 10 à 11°. Le bicarbonate est alors pur, et il suffit de le soumettre à la calcination dans un four à réverbère pour le transformer en sel de soude à 90 ou 95°.

Cependant les eaux d'égouttage ne renferment pas uniquement du sel ammoniac, on y retrouve une certaine quantité de bicarbonate de soude; pour le faire disparaître, on sature les eaux par du chlorure de calcium, qui le transforme en carbonate de chaux et donne du chlorure de sodium, qui n'exerce aucune action sur la solution de sel ammoniac, et permet d'évaporer celle-ci pour obtenir ce composé à l'état sec. On peut encore, pour utiliser ces dernières portions de bicarbonate de soude, employer les eaux d'égouttage pour de nouvelles dissolutions de sel marin.

Pour régénérer le bicarbonate d'ammoniaque, on traite le chlorhydrate obtenu précédemment par le carbonate de chaux, de manière à obtenir du sesquicarbonate d'ammoniaque à la manière ordinaire (Voy. chap. III, *Ammoniaque*), et l'on dirige en même temps, dans les récipients, l'acide carbonique produit par la calcination du bicarbonate de soude.

M. Schlœsing, dont la méthode a été brevetée le 21 juin 1854, s'est placé, pour arriver au même résultat, à un point de vue un peu différent. Sa méthode, en effet, est basée sur ce fait que si l'on dirige jusqu'à refus un courant simultané d'acide carbonique et d'ammoniaque dans une solution de sel marin, celui-ci se transforme en bicarbonate de soude. La théorie de ce procédé est évidemment la même que celle du précédent; seulement la manière de l'appliquer est différente.

Les matières employées par M. Schlœsing se composent de 100 parties d'eau, 30 à 33 de sel marin, 8,5 à 10 de gaz ammoniac et un excès d'acide carbonique. L'opération s'exécute dans un

appareil de grandes dimensions. Celui-ci est composé de deux larges cylindres horizontaux placés parallèlement, communiquant, au moyen d'un tuyau coudé, par une de leurs extrémités, et autour desquels circule un courant d'eau froide destinée à abaisser constamment leur température. L'un et l'autre sont formés de deux demi-cylindres réunis par des joints étanches, et disposés de telle sorte que, pour le nettoyage, les demi-cylindres supérieurs puissent être aisément enlevés. Tous deux sont remplis aux deux tiers de leur capacité de la solution de sel marin, et celle-ci se trouve exposée d'une part à un courant d'acide carbonique arrivant par l'extrémité libre d'un des cylindres, d'une autre à un courant de gaz ammoniac arrivant, en sens contraire, par l'extrémité libre de l'autre cylindre, de telle sorte que les deux gaz, se rencontrant dans l'intérieur de l'appareil, réagissent l'un sur l'autre et donnent naissance, grâce à l'excès d'acide carbonique que l'on a toujours soin de maintenir, à du bicarbonate d'ammoniaque qui décompose le sel marin et le transforme en bicarbonate de soude. Dans l'intérieur de chaque cylindre se trouve un agitateur horizontal à palettes, destiné à présenter constamment de nouvelles surfaces de liquide à l'action des gaz.

Sous l'influence du bicarbonate d'ammoniaque, le chlorure de sodium se transforme en bicarbonate de soude, et celui-ci qui, par suite de sa faible solubilité se précipite en grains cristallins, est entraîné hors de l'appareil par le courant du liquide qui traverse celui-ci. Pour séparer le bicarbonate solide de la solution de sel ammoniac qui le mouille, on l'introduit dans un hydro-extracteur à force centrifuge, identique à ceux employés pour la fabrication du sucre. On peut même, s'il est besoin, purifier le produit dans cet appareil en le *clairçant* avec des lessives de bicarbonate pur.

Le bicarbonate sec est ensuite soumis à l'action de la chaleur dans un cylindre horizontal que lui fait parcourir, d'une extrémité à l'autre, un agitateur placé dans l'axe et armé de palettes héliçoïdales. Ce cylindre est chauffé, soit par la flamme directe d'un foyer, soit par les gaz qui se dégagent du four destiné à produire la chaux nécessaire à la suite de la fabrication. Ainsi soumis à l'action de la chaleur, le bicarbonate se décompose et passe à l'état de carbonate neutre, tandis que l'acide carbonique dégagé se rend, soit dans les cylindres où le bicarbonate prend naissance, soit dans un gazomètre dans lequel on le puise au fur et à mesure des besoins.

Le sel de soude une fois produit, on procède au traitement du liquide d'où le bicarbonate a été séparé. Celui-ci renferme du carbonate d'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlorure de sodium, et enfin de l'acide carbonique en excès. On enlève d'abord celui-ci en faisant passer le liquide dans un cylindre, puis dans un serpentin chauffé, où une courte ébullition suffit pour mettre en liberté ce gaz que l'on recueille comme il a été dit ci-dessus. De là les liquides passent dans des chaudières disposées en gradins et communiquant entre elles, et où elles sont soumises à l'action de la chaleur en présence d'un lait de chaux. Celui-ci, réagissant sur les composés ammoniacaux, en dégage l'ammoniaque, que l'on envoie directement dans les cylindres. Enfin, la liqueur restant après l'action de la chaux et ne renfermant plus que du sel marin est évaporée par les procédés ordinaires, et le chlorure de sodium qu'on en retire rentre immédiatement dans la fabrication.

Telles sont, en résumé, les méthodes au moyen desquelles les chimistes ont cherché, dans ces derniers temps, à réaliser industriellement la transformation directe du sel marin en carbonate de soude. Leurs avantages au point de vue théorique sont évidents, puisque avec une même quantité de sel ammoniacal on peut carbonater une quantité indéfinie de chlorure de sodium; elles ont déjà donné lieu à des exploitations régulières; cependant leur introduction dans l'industrie est encore trop récente pour qu'on puisse porter une opinion définitive sur leur valeur.

## VIII. — FABRICATION DU BICARBONATE DE SOUDE.

Ce sel, dont la production est peu importante, donne cependant lieu, par suite de quelques emplois spéciaux, à une fabrication intéressante. Celle-ci est basée sur ce fait que, lorsqu'on soumet du carbonate de soude cristallisé à l'action de l'acide carbonique, ce gaz pénètre peu à peu les cristaux, se combine au carbonate neutre, et le transforme en bicarbonate, en même temps qu'il sépare l'eau de cristallisation que le sel renfermait. La manière la plus simple de préparer ce corps consiste à placer des cristaux de soude soit dans des chambres garnies de claies, soit dans des cuves, soit plus simplement encore dans des tonneaux munis à la partie inférieure d'un faux fond percé de trous. Au-dessous de ce faux fond débouche un tube qui amène un courant d'acide carbonique, produit soit par la combustion du charbon, soit par l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique sur le calcaire ou

la dolomie. Le gaz, pénétrant la substance des cristaux, les transforme peu à peu en une masse spongieuse de bicarbonate, en même temps que l'eau de cristallisation, séparée par l'action de l'acide carbonique, ruisselle contre les parois, s'écoule à travers les trous du faux fond, et s'échappe enfin au moyen d'une ouverture placée à la partie inférieure du tonneau. Cette eau qui, naturellement, constitue une solution plus ou moins concentrée de carbonate et de bicarbonate de soude est reprise ensuite, et soumise à l'évaporation qui permet d'en retirer tout le sel utile qu'elle contient.

Une fois formé, le bicarbonate est soumis à une dessiccation à l'air libre; cette dessiccation peut être faite de préférence dans une chambre chauffée à 30 ou 40° au moyen d'un petit réchaud chargé de braise qui, en même temps, y entretient une atmosphère d'acide carbonique.

Dans les localités telles que Vichy, où viennent sourdre de nombreuses sources chargées en bicarbonate de soude, on prépare ce sel en profitant de l'acide carbonique gazeux que dégagent les sources elles-mêmes, et le faisant réagir sur les cristaux de soude artificiels.

## IX. — SOUDE CAUSTIQUE, POTASSE FACTICE, EAU SECONDE.

La caustification de la soude est une opération très-importante pour les blanchisseries et les savonneries ; le produit qu'elle fournit, préparé le plus souvent dans les usines où il doit être employé, est cependant aussi livré directement par l'industrie des produits chimiques. Sa fabrication doit donc nous arrêter quelques instants.

C'ést au moyen de la chaux caustique que l'on enlève au carbonate de soude l'acide carbonique qu'il renferme; la réaction se passe au sein de l'eau, et les proportions respectives des éléments en présence doivent être parfaitement déterminées. La quantité d'eau dont on fait usage est surtout très-importante, elle doit être considérable ; on emploie, en général, 800 parties d'eau, 100 de carbonate de soude et 60 de chaux vive.

Deux méthodes peuvent être également employées pour caustifier le sel de soude dans ces conditions : la première consiste à dissoudre d'abord ce sel dans l'eau, à placer la solution dans une cuve en bois, et à y ajouter peu à peu la chaux préalablement éteinte. Pendant plusieurs heures on maintient l'agitation dans la cuve, la chaux se transforme en carbonate qui se précipite, et la

liqueur, après avoir été éclaircie par le repos, constitue une lessive de soude caustique. L'autre méthode a pour but de profiter de l'élévation de température que produit la chaux vive au contact de l'eau. Dans la solution de sel de soude faite suivant les proportions indiquées ci-dessus, on projette les fragments de chaux vive; ceux-ci, au contact de l'eau, s'hydratent avec production de chaleur, et cette élévation de température se communiquant à la masse entière du liquide paraît activer la réaction.

Quoi qu'il en soit, la liqueur, après quelques heures de repos, étant suffisamment éclaircie, est décantée et évaporée dans des chaudières plates en tôle chauffées à feu nu et disposées en gradins; quelquefois ces chaudières sont recouvertes, afin d'éviter l'action de l'acide carbonique de l'air, mais cette précaution ne paraît pas importante à observer.

La soude caustique se rencontre dans le commerce, tantôt à l'état liquide, marquant 36° Baumé, tantôt à l'état solide, sous forme de blocs ou de plaques peu épaisses. Pour préparer le premier produit, il suffit d'évaporer les lessives dans les chaudières dont nous venons de parler, jusqu'à ce qu'elles aient atteint le degré voulu; elles sont alors habituellement désignées sous le nom de *lessive des savonniers;* le deuxième s'obtient en évaporant à sec ces mêmes lessives, soit dans des chaudières hémisphériques en fonte, soit dans des fours dont la sole est recouverte de carbonate de soude préalablement fondu. Sous l'influence de la chaleur, la soude caustique perd rapidement son eau, et se rapproche de la fusion ignée, c'est-à-dire du point où elle possède la composition NaO,HO. C'est à ce moment seulement qu'elle devrait être retirée du four pour être livrée au commerce, mais il n'en est pas ainsi généralement, et trop souvent les fabricants la coulent alors qu'elle renferme encore d'assez grandes quantités d'eau. Dans tous les cas, et quel que soit son état d'hydratation, elle est enlevée de la chaudière ou du four au moyen d'une cuiller à long manche, et versée dans des auges en fonte où elle se solidifie et se prend en masse par le refroidissement. Pour les usages des laboratoires, la soude caustique est coulée en plaques peu épaisses sur des plateaux de fonte, de cuivre, ou mieux d'argent.

Sous le nom de *potasse factice*, on désigne dans le commerce un produit qui n'est autre que de la soude caustique mélangée de 30 à 40 pour 100 de sel marin. On communique à ce mélange la couleur rouge des potasses d'Amérique qu'il remplace dans la plupart des cas, en lui ajoutant 1 pour 100 de sulfate de cuivre que l'on

réduit à l'état de protoxyde rouge, en *perchant* la masse fondue, c'est-à-dire en y introduisant un long morceau de bois qui, par sa décomposition, dégage des gaz carburés d'une grande puissance réductrice. C'est grâce à la préparation des potasses factices, imaginées par Ador, que les soudes, repoussées d'abord comme succédanés des potasses d'Amérique et de Russie, ont pu parvenir à pénétrer dans l'industrie.

L'*eau seconde* est une lessive caustique de soude que l'on colore souvent en lui ajoutant un peu de sciure de bois; les arts en font usage pour le lessivage des peintures, le nettoyage des pinceaux, etc.

## X. USAGES DES SELS DE SOUDE.

Les emplois du carbonate de soude sont aussi nombreux qu'importants; à l'état brut, il sert aux savonniers et aux blanchisseurs, qui, dans leurs établissements mêmes, le transforment en soude caustique; quelques verreries à produits communs s'en servent aussi sous cette forme. A l'état de soude raffinée, ce sel est employé dans la fabrication des glaces, de la verrerie fine; les savons de toilette en emploient de grandes quantités; la teinture, l'impression sur tissus en font également un usage considérable; l'acide borique est transformé en borax par son intermédiaire; le blanchissage utilise ses propriétés alcalines, etc. Mille industries, enfin, basent sur l'emploi du carbonate de soude leurs procédés les plus répandus.

Le bicarbonate de soude, dont la production est infiniment moins importante, sert exclusivement à la préparation des eaux et des limonades gazeuses (Voy. *Eau* et *Eaux minérales*, EAU), et à la confection de pastilles digestives.

## CHAPITRE II. — POTASSE ET SELS DE POTASSE.

### I. — NATURE ET ORIGINE DES SELS DE POTASSE EMPLOYÉS DANS L'INDUSTRIE.

Les composés potassiques que l'on rencontre dans le commerce sont nombreux, et les emplois multipliés qu'ils reçoivent leur donnent une grande importance. Ces composés se divisent naturellement en deux classes bien distinctes. Dans la première viennent se ranger les sels qui doivent essentiellement à l'acide dont ils sont formés les propriétés qui les caractérisent; la seconde, au contraire, renferme ceux qui, dans leurs applications, agissent plus spécialement par la base qu'ils contiennent, c'est-à-dire par la potasse. La première de ces deux classes ne doit point nous occuper en ce moment; les sels qui la composent, en effet, ont été déjà l'objet d'une étude complète; c'est ainsi que les chromates, le chlorate, le bitartrate, les prussiates de potasse dont les propriétés sont dues bien plutôt aux acides chromique, chlorique, etc., qu'à la potasse qui, dans ce cas, joue simplement le rôle d'intermédiaire, ont été étudiés en même temps que ces acides. (Voy. *Acides minéraux* et *Acides organiques*, ACI.)

La deuxième classe de composés potassiques comprend ceux qui doivent à l'alcali leurs propriétés les plus importantes; elle seule doit fixer notre attention. Le carbonate de potasse et l'alcali caustique qu'il fournit, le nitrate de potasse ou salpêtre, le sulfate de potasse et le chlorure de potassium, tels sont les produits qu'elle renferme et dont la fabrication industrielle doit être l'objet de notre étude.

Sous le nom impropre de *potasse,* le commerce désigne habituellement le carbonate alcalin, plus ou moins pur, que fournit l'incinération des végétaux. Pratiquée sur une vaste échelle dans les pays les plus différents, en Amérique, en Russie, en Toscane et même dans certaines localités de la France, cette opération laisse comme résidu des cendres auxquelles on enlève par le lessivage les composés solubles qu'elles renferment; parmi ces composés, outre le carbonate de potasse qui en forme la majeure partie, on rencontre du sulfate de potasse et du chlorure de potassium, que l'on n'en retire en général que dans le cas où le car-

bonate doit être soumis à l'épuration. A côté de ces potasses viennent se ranger les produits fournis par une industrie toute française créée, il y a quelques années, par M. Dubrunfaut, et consistant à retirer des mélasses de betteraves, après qu'elles ont subi la fermentation, les sels potassiques et sodiques dont elles sont chargées. En effet, non-seulement ces produits contiennent des carbonates de potasse et de soude, mais encore, par un travail méthodique, on peut en extraire une proportion considérable de chlorure de potassium.

Soumises de même à la combustion, les plantes marines laissent des cendres demi-fusibles, d'où le lessivage permet de retirer, outre le sel marin, beaucoup de chlorure de potassium et de sulfate de potasse.

La fabrication de l'acide azotique au moyen de l'azotate de potasse et de l'acide sulfurique, quoique assez restreinte aujourd'hui, produit néanmoins une quantité notable de sulfate de potasse (Voy. *Acides minéraux*, chap. III, ACI); celle du chlorate de potasse, par l'action directe du chlore sur une solution alcaline, fournit de même du chlorure de potassium. (Voy. *Acides minéraux*, chap. IV, ACI.)

Enfin une source nouvelle de composés potassiques a été découverte par M. Balard dans les eaux mères des marais salants. Traitées d'une manière convenable, ces eaux mères fournissent des quantités de sulfate de potasse qui, si l'exploitation en était faite régulièrement, seraient assez considérables pour suffire et au delà à tous les besoins de notre industrie nationale. Nous reviendrons sur ce sujet lorsque nous étudierons, dans son ensemble, l'importante question du traitement de ces eaux mères. (Voy. *Sel marin*, SEL.)

Obtenus par l'un quelconque de ces moyens, le sulfate de potasse et le chlorure de potassium qui, pour les arts chimiques, ne constituent que de simples intermédiaires, sont utilisés de la manière suivante : le chlorure de potassium, traité par l'acide sulfurique, fournit du sulfate de potasse, et celui-ci, qu'il provienne de cette opération ou de celles qui ont été énumérées plus haut, est employé soit à la fabrication de la potasse artificielle par le procédé de Leblanc, soit à celle des aluns. (Voy. *Aluns et couperoses*, ALU.)

Mis en contact avec le nitrate de soude naturel importé du Pérou, le chlorure de potassium transforme ce sel en nitrate de potasse ou salpêtre. De cette dernière réaction est née une indus-

trie puissante aujourd'hui; mais quelque intérêt qu'elle présente, nous n'aborderons pas son étude dans ce chapitre, la réservant pour celui où sera examinée d'une manière complète la question des poudres et salpêtres. (Voy. *Poudres et salpêtres*, POU.)

Ce rapide exposé de la nature et de l'origine des différents composés potassiques employés par l'industrie nous indique la marche à suivre dans leur étude. Le carbonate de potasse en sera l'objet principal; obtenu par l'incinération des plantes, il nous fournira, par une épuration postérieure, une certaine quantité de sulfate; extrait des mélasses, il sera mélangé de carbonate de soude que nous utiliserons, et surtout de chlorure de potassium, au moyen duquel nous fabriquerons du sulfate et du carbonate de potasse artificiels. Le sulfate et le chlorure nous seront encore fournis par le lessivage des cendres de varechs, et nous nous contenterons de rappeler, dès à présent, pour n'y plus revenir, la production de ces deux sels dans la fabrication de l'acide azotique et du chlorate de potasse. Enfin, en soumettant le carbonate de potasse du commerce à l'action de la chaux, nous le transformerons en potasse caustique dont nous tirerons ensuite parti pour quelques usages spéciaux.

## II. — FABRICATION DIRECTE DE LA POTASSE PAR L'INCINÉRATION DES PLANTES.

### PRINCIPES DE CETTE FABRICATION.

A côté des éléments organiques qui les constituent d'une manière essentielle, les plantes renferment dans leurs tissus des éléments minéraux de nature diverse. Combinés aux premiers, ceux-ci forment le plus souvent de véritables sels à base minérale, à acide organique, dont la présence paraît indispensable à la vie des végétaux. Ce sont des acétates, des tartrates, des malates, des pectates, des oxalates, etc., de chaux, de magnésie, de soude et surtout de potasse. Aussi ces plantes, lorsqu'on les soumet à la combustion au contact de l'air, laissent-elles un résidu blanc grisâtre que l'on désigne sous le nom de cendres, et dans lequel on retrouve toutes les bases minérales que nous venons de citer, unies, en général, à l'acide carbonique provenant de la décomposition des matières organiques et quelquefois au chlore, au brôme, à l'iode, et aux acides sulfurique, phosphorique, silicique, etc., que les végétaux pouvaient renfermer.

Mais toutes les plantes sont loin de laisser exactement la même

quantité de cendres; les espèces herbacées et les tissus jeunes, en général, fournissent des cendres plus abondantes que les espèces ligneuses. Le tableau suivant, que nous empruntons aux travaux de Berthier, Saussure, Karsten, etc., montre quelles sont les quantités de cendres sèches laissées par 100 parties de végétal :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chêne | 3,30 | Tiges de pommes de terre | 15,00 |
| Hêtre rouge | 0,61 | Tiges de pois | 11,30 |
| Charme | 0,60 | Fougères | 4,50 |
| Aune | 0,40 | Paille de blé | 4,40 |
| Bouleau | 1,00 | Paille d'avoine | 5,10 |
| Sapin | 0,83 | Paille de maïs | 12,20 |
| Faux ébénier | 1,25 | Paille de riz | 3,60 |
| Noisetier | 1,57 | Canne à sucre | 1,70 |
| Tilleul | 5,00 | Ortie | 10,67 |
| Pin | 1,50 | Chardon | 4,03 |
| Pin sylvestre | 1,19 | Sarments de vigne | 4,66 |
| Peuplier | 0,80 | Joncs | 4,33 |

Les nombres qui précèdent donnent une idée approximative des quantités de cendres laissées par les différentes espèces de végétaux; mais ces nombres ne présentent rien d'absolu; l'expérience démontre, en effet, qu'une même plante fournit des quantités de cendres variables avec la nature du terrain dans lequel elle a végété. Celle-ci influe même d'une manière considérable sur la composition de ces cendres; c'est ainsi que les plantes cultivées dans l'intérieur des terres sont, en général, plus spécialement riches en chaux et en potasse, tandis que les plantes marines, végétant dans un sol imprégné de chlorure de sodium, renferment de grandes proportions de soude.

D'ailleurs les différentes parties d'une même plante ne fournissent pas la même quantité de cendres; dans les arbres, l'écorce en produit plus que les feuilles, les feuilles plus que les branches, les branches plus que le tronc. C'est ce que montre le tableau suivant, dans lequel est indiqué en centièmes le rendement de ces diverses parties pour quelques arbres.

| | Chêne. | Hêtre rouge. | Charme. | Pin sylvestre. |
|---|---|---|---|---|
| Écorce | 6,00 | 6,62 | 13,4 | » |
| Feuilles | 5,5 | » | » | 2,60 |
| Tronc | 3,30 | 0,61 | 0,6 | 1,19 |

Les cendres, quelle que soit la partie du végétal qui leur a donné

naissance, présentent une composition complexe, variable avec chaque espèce, et même à peu près avec chaque individu. Les composés qu'elles renferment sont les uns solubles, les autres insolubles. Les premiers, parmi lesquels se trouve le carbonate de potasse, sont seuls utilisés par l'industrie, après qu'on les a, par un lessivage méthodique, séparés des matières insolubles et amenés à l'état solide. Les proportions relatives des sels solubles et insolubles présentent d'ailleurs de très-grandes différences, ainsi que le montre le tableau suivant, dans lequel Berthier a réuni en centièmes les rapports des parties solubles et insolubles contenues dans diverses espèces de cendres.

| Substances ayant servi à produire la cendre. | Portion soluble pour 100 de cendres. | Portion insoluble pour 100 de cendres. |
|---|---|---|
| Hêtre blanc | 19,22 | 80,78 |
| Hêtre rouge | 16,30 | 83,70 |
| Bois de chêne | 12,00 | 88,00 |
| Bois de tilleul | 10,80 | 89,20 |
| Bois de bouleau | 16,00 | 84,00 |
| Bois d'aune | 18,80 | 81,20 |
| Bois de sapin | 25,70 | 74,30 |
| Bois de pin | 13,60 | 86,40 |
| Mûrier | 25,00 | 75,00 |
| Bois de noyer | 15,40 | 84,60 |
| Sureau | 31,50 | 68,50 |
| Paille de blé | 10,10 | 89,90 |
| Tiges de pomme de terre | 4,20 | 95,80 |
| Fougères | 29,00 | 71,00 |

Parmi les composés insolubles, le carbonate de chaux est celui qui prédomine ; après avoir été bien lavé et desséché, le résidu insoluble ou marc de cendres n'en renferme pas moins de 75 à 90 pour 100 de son poids ; le phosphate de chaux, la magnésie, la silice sont les composés qui l'accompagnent le plus habituellement ; leur proportion varie, du reste, de la même façon, dans les limites de 25 à 10 pour 100.

Essentiellement formés de carbonate de potasse, d'une petite quantité de sulfate de potasse et de chlorure de potassium, d'une trace de silicate de potasse, les composés solubles qui doivent fixer toute notre attention présentent dans les proportions relatives de ces différents sels des variations qu'il n'est pas sans intérêt de signaler. Le tableau suivant, dont les nombres sont encore empruntés à Berthier, nous permet d'établir la composi-

tion en centièmes du mélange de sels solubles extrait des cendres de quelques végétaux.

| | Charme. | Hêtre. | Chêne. | Mûrier. | Bouleau. | Sapin. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Acide carbonique.... | 0,247 | 0,224 | 0,240 | 0,230 | 0,170 | 0,135 |
| Acide sulfurique...... | 0,073 | 0,073 | 0,081 | 0,083 | 0,023 | 0,069 |
| Chlore............... | 0,047 | 0,052 | 0,001 | 0,040 | 0,002 | » |
| Silice................ | 0,010 | 0,010 | 0,002 | » | 0,010 | 0,020 |
| Potasse... ........... | 0,507 | 0,641 | 0,676 | 0,520 | 0,795 | 0,282 |
| Soude................ | 0,121 | | | 0,115 | | 0,415 |
| | 1,003 | 1,000 | 1,000 | 0,988 | 1,000 | 1,000 |

Telles sont les principales variations que présentent dans leur rendement et dans la composition des produits qu'elles fournissent les différentes espèces végétales. Quelles qu'elles soient d'ailleurs, l'extraction de la potasse qu'elles renferment a toujours lieu d'une manière identique. Les cendres laissées par la combustion, lessivées avec soin, fournissent des liqueurs qui, évaporées à siccité, donnent un résidu coloré désigné sous le nom de *salin*, et qu'une simple purification par le feu transforme en carbonate de potasse commercial.

### COMBUSTION DES PLANTES ET FABRICATION DU SALIN.

*Combustion.* — L'extraction de la potasse, fournie par la combustion des végétaux, est parmi les industries chimiques l'une des plus généralement répandues; les ménagères elles-mêmes la pratiquent indirectement lorsqu'elles emploient à la lessive du linge les cendres de nos foyers. C'est surtout en Amérique, en Russie, en Suède, en Allemagne, en Toscane, etc., que cette industrie se pratique sur une vaste échelle; la France elle-même possède encore, dans les Vosges principalement, des ateliers de *salinage*, mais ceux-ci tendent chaque jour à disparaître par suite des facilités plus grandes offertes aux transports des bois. Ces ateliers sont alimentés tantôt, comme en Amérique, par de vastes forêts que l'on soumet au défrichement; tantôt, comme en Russie, par la paille et les herbes dont sont couvertes les steppes immenses de ce pays; tantôt, lorsque l'opération a lieu sur une petite échelle, par les brindilles et les broussailles que fournit l'exploitation régulière des forêts.

Quels que soient les végétaux dont on veut tirer parti, l'inciné-

ration peut être pratiquée soit dans des fosses, soit sur des aires planes et bien battues. Les plantes sont d'abord abandonnées à l'air pendant un temps variable d'après la température, jusqu'à ce qu'elles soient partiellement desséchées; puis on choisit pour opérer la combustion un lieu placé autant que possible à l'abri du vent et loin des habitations. Souvent même et pour se garantir des atteintes du vent, on construit au moyen de branchages une sorte d'abri autour du foyer.

Si l'on doit opérer dans des fosses, on creuse celles-ci à la profondeur de 1 mètre environ et on leur donne un diamètre de 1 mètre à 1 mètre 50; elles peuvent, du reste, affecter une forme quelconque; sur le fond on dispose des pierres plates qui doivent empêcher le contact immédiat des cendres avec la terre. Dans ces fosses on projette d'abord une certaine quantité de plantes sèches que l'on enflamme ; puis , lorsque la combustion est bien établie, on en projette de nouvelles quantités, que l'on remplace au fur et à mesure qu'elles sont entièrement brûlées. On continue ces additions successives, tout en attisant le feu au moyen de ringards en fer, jusqu'à ce que la fosse soit remplie de cendres, et que celles-ci ne présentent presque plus de points en ignition.

Si l'on doit opérer par le deuxième moyen, on prépare sur le sol une aire bien battue que l'on recouvre de pierres plates si la localité le permet; sur cette aire on dispose les arbres ou les plantes en une sorte de bûcher de dimensions variables suivant les contrées. On enflamme les plantes, puis, au fur et à mesure que la masse s'affaisse en se convertissant en cendres, on alimente le feu par de nouvelles quantités de combustible, et l'on prolonge l'opération jusqu'à ce qu'on ait préparé la quantité de cendres que l'on désire obtenir.

L'un et l'autre de ces deux moyens présentent quelques inconvénients inévitables. Si l'on emploie le premier, les cendres retenues dans la fosse ne sont point enlevées par le courant d'air, et l'on obtient un rendement un peu plus fort, mais par compensation, l'air n'ayant pas un accès suffisant dans la masse, la combustion est lente et incomplète ; aussi les cendres préparées de cette façon renferment-elles toujours une assez forte proportion de charbon non consumé ; si, au contraire, la combustion a lieu à l'air libre, sur une aire battue, l'air arrivant de tous côtés la rend aussi complète que possible, mais en même temps, grâce surtout aux tisonnements fréquents que l'opération nécessite, il cause un

entraînement partiel des cendres, qui sont très-divisées et par suite diminue un peu le rendement.

*Lessivage.*—Une fois obtenues, les cendres sont soumises à un lessivage méthodique; celui-ci est conduit à peu près de la même manière dans tous les pays. Cependant, d'après M. Morfit, il paraîtrait que les saliniers américains ont pour coutume d'ajouter aux cendres, avant leur lessivage, 5 pour 100 environ de leur poids de chaux. La même addition a été proposée par M. Stœcklin en France et en Allemagne; elle paraît augmenter le rendement en carbonate de potasse; peut-être, comme l'indique M. Stœcklin, une partie du sulfate et du silicate est-elle décomposée par la chaux dans ces circonstances particulières.

C'est, en général, dans de simples tonneaux sciés par la moitié que s'exécute le lessivage des cendres. Dans chacun des petits cuviers ainsi obtenus, on place au fond deux traverses croisées sur lesquelles on pose un faux fond en bois percé de trous, et recouvert soit de paille, soit d'une toile commune. Une bonde, ou mieux une cannelle en bois, est disposée au-dessous de ce faux fond. Sur la paille ou la toile qui servent ici de filtre, on accumule des cendres que l'on foule avec le plus grand soin jusqu'à ce que le cuvier en soit rempli, puis on ajoute peu à peu de l'eau en quantité telle qu'après avoir pénétré toute la masse elle la recouvre complétement. Cette eau est employée froide par les uns, chaude par les autres; cependant cette dernière condition paraît préférable. On laisse alors reposer douze heures; l'eau, filtrant à travers la masse des cendres, dissout les sels solubles qu'elles renferment, et bientôt constitue une liqueur saline qui vient occuper la partie inférieure du cuvier, au-dessous du faux fond. La dissolution faite, on vidange le cuvier, et tandis qu'on fait passer sur un nouveau cuvier la lessive qu'il a fourni, de manière à la charger davantage en composés salins, on amène sur le premier soit de l'eau ordinaire, soit des lessives peu concentrées provenant de lessivages antérieurs. Trois opérations, quatre au plus, suffisent pour enlever aux cendres toutes les substances solubles qu'elles renferment; on les exécute en employant des eaux de plus en plus faibles. Celles-ci sont ensuite passées sur d'autres cuviers où elles s'enrichissent peu à peu, jusqu'à ce qu'elles marquent 12 à 15° à l'aréomètre de Baumé. C'est lorsqu'elles sont arrivées à ce point qu'on les soumet à une évaporation dont le résidu solide constitue le *salin*.

Quelquefois, au lieu de simples tonneaux sciés par la moitié,

on emploie de véritables cuviers de dimensions variables, ou même des cuves en tôle pouvant contenir 1,200 ou 1,500 kilogrammes de cendres; cependant, en général, il paraît préférable d'employer de petites capacités, car l'on éprouve de grandes difficultés à mouiller uniformément des masses un peu considérables de cendres.

*Évaporation, fabrication du salin.* — Les chaudières employées à l'évaporation des lessives sont plates et quelquefois à fond cannelé, de manière à obtenir une plus grande surface de chauffe; il en est de deux sortes : les unes sont en tôle et servent à opérer la transformation des lessives en salin; les autres sont en fonte et sont destinées à la dessiccation de ce produit; toutes d'ailleurs sont chauffées à feu nu. Lorsque, par la concentration dans les chaudières en tôle, les lessives qui, lors de l'introduction, marquaient 12 à 15° ont été amenées à l'état sirupeux, on les fait écouler dans les chaudières en fonte, dont les dimensions sont naturellement beaucoup moindres, et là on les soumet à l'action d'une chaleur soutenue. Bientôt la matière devient pâteuse et commence à se solidifier; il faut alors l'agiter constamment avec un ringard jusqu'à ce que la dessiccation paraisse complète, afin de l'empêcher autant que possible d'adhérer au fond et aux parois des chaudières. Sans cette précaution, il deviendrait nécessaire de la détacher à coups de ciseau, car elle présente une grande dureté. Lorsque la dessiccation est terminée, on enlève le produit et on l'embarille rapidement, afin d'éviter que, sous l'influence de l'humidité atmosphérique, il ne tombe en déliquescence.

Le salin ainsi préparé constitue une masse d'une couleur brune plus ou moins foncée, quelquefois tout à fait noire; il doit cette coloration aux matières organiques très-carburées dont il est chargé et que l'on désigne sous les noms d'*ulmine*, *acide ulmique*, etc. Il est rare que l'industrie puisse l'employer sous cet état, aussi lui fait-on subir en général une calcination au contact de l'air; grâce à cette opération, les composés organiques sont complétement brûlés et laissent finalement pour résidu un produit parfaitement blanc; c'est celui que le commerce désigne sous le nom de *potasse* ou de *potasse perlasse*, et dont le carbonate de cet alcali forme la partie essentielle.

### TRANSFORMATION DU SALIN EN POTASSE PERLASSE.

La calcination du salin et sa transformation en potasse s'exécutent dans des fours de formes variables, mais qui, en général,

se distinguent des fours ordinaires en ce que la flamme du foyer, après en avoir parcouru l'intérieur, sort en avant par la porte où s'effectue le travail de la matière. Le four suivant, très-usité en Allemagne, peut donner une idée exacte des appareils de ce genre. Les dispositions, il est vrai, en sont fréquemment modifiées, mais le principe de la construction reste constant.

Le four est divisé en trois compartiments : l'un à gauche B, l'autre à droite A, servent de foyers ; celui du milieu C, que deux petits murs latéraux en briques séparent des foyers, sert à la calcination du salin. Grâce à cette disposition et au tirage qui s'effectue en avant par la cheminée K, les flammes, après s'être déversées des foyers sur la matière, sortent par l'ouverture placée au milieu sous la cheminée K, par laquelle s'effectuent aussi

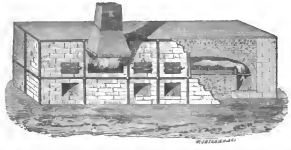


Fig. 263.—Fours pour la transformation du salin en potasse perlasse.

l'enfournement du salin, le travail de la matière et le défournement de la potasse. La voûte surbaissée qui ferme ce four à réverbère est peu éloignée de la sole ; une distance de 40 centimètres environ l'en sépare, et les murs latéraux, dans les points où la flamme s'échappe des foyers, réduisent cette distance à moitié environ.

Pour faire usage d'un semblable four, on commence par en porter les parois au rouge blanc ; ce point atteint, on charge par l'ouverture du milieu environ 1,200 kilogr. de matière. Sous l'influence de cette température élevée, le salin décrépite d'abord, et cet effet est dû au chlorure de potassium et au sulfate de potasse qu'il renferme ; il se dessèche ensuite et perd peu à peu l'excès d'humidité dont il est chargé ; si cet excès est faible, la matière ne change pas d'état, ou devient seulement un peu pâteuse ; s'il est considérable, elle fond, et dès lors le travail devient plus difficile,

car au moment où, toute l'eau étant chassée, le salin repasse à l'état solide, il faut le retourner, le soulever, l'agiter enfin de mille manières, afin de l'empêcher de former une masse compacte au sein de laquelle la combustion ne pourrait que difficilement se propager.

Après une heure de chauffe environ, la matière est complétement sèche; la combustion commence alors; la matière organique brûle à la surface des morceaux de salin qui blanchissent bientôt; au fur et à mesure que cet effet se produit, l'ouvrier, au moyen d'outils appropriés qu'il introduit par l'ouverture placée sous la cheminée K, brise ces morceaux de manière à mettre à nu leur noyau intérieur encore formé de parties brunes et à l'exposer à l'action comburante de la flamme. Cette calcination doit être conduite très-lentement, et la température ne doit jamais atteindre un degré tel que le carbonate de potasse et les sels qui l'accompagnent puissent entrer en fusion. Si cet accident se produisait, en effet, il deviendrait fort difficile, sinon impossible de blanchir complétement les parties fondues. La manière dont le four est chauffé permet du reste d'exposer la masse à des températures différentes. Il suffit, en effet, d'attirer celle-ci près de la porte pour qu'elle soit soumise à une chaleur plus élevée, ou de la repousser vers le fond pour qu'elle subisse une action moins énergique.

Lorsque l'opération touche à sa fin, que la matière est bien blanchie, ce qui exige six heures environ, on procède à la granulation. Dans ce but, l'ouvrier, avec une spatule en fer armée d'un long manche, écrase successivement tous les morceaux de potasse qui, par cette opération, se transforment en petits fragments auxquels elle doit son nom de *potasse perlasse* (*pearl ashes : cendres en perles*). La transformation du salin en potasse fait perdre à ce produit de 10 à 25 pour 100 de son poids.

La potasse granulée est défournée au moyen de râteaux en fer, rapidement embarillée, puis remplacée aussitôt dans le four par une nouvelle quantité de salin que l'on soumet aux mêmes opérations.

### CENDRES GRAVELÉES.

On désigne sous ce nom une variété de carbonate de potasse que l'on obtient en soumettant à la décomposition, sous l'influence de la chaleur, le bitartrate de potasse, renfermé dans le tartre

et surtout dans les lies de vin. Ce produit, très-apprécié autrefois à cause de sa pureté, ne donne plus lieu à une fabrication aussi importante depuis que les nombreuses applications de l'acide tartrique ont fait rechercher pour la production de cet acide toutes les substances qui, comme le tartre et les lies, peuvent servir de matière première pour sa fabrication.

On emploie principalement pour la production des cendres gravelées les lies provenant du soutirage des vins. Ces lies sont d'abord abandonnées au repos dans des tonneaux; quand elles ont ainsi laissé déposer la plus grande partie des matières qu'elles tiennent en suspension, on décante le vin qui les surnarge, puis on les filtre dans des chausses ou sur des toiles serrées; on soumet ensuite, dans le filtre même, ces lies à une pression très-doucement graduée et l'on réunit tous les liquides vineux ainsi obtenus pour les faire servir à la fabrication soit du vinaigre, soit de l'eau-de-vie. Lorsque, par la pression, les lies ont été débarrassées de tout le liquide qu'elles renfermaient, on les enlève, en ayant soin de leur conserver la forme de tourteaux qu'elles ont acquises; on les abandonne en plein air à la dessiccation jusqu'à ce qu'elles cassent net et avec bruit, puis on procède à leur combustion.

Celle-ci peut avoir lieu soit dans un fourneau ordinaire, soit dans une sorte d'enceinte circulaire fermée par un mur en briques ou en pierres sèches auquel on donne d'abord 20 à 25 cent. de hauteur, et qu'on élève ensuite au fur et à mesure que la combustion s'accomplit et que l'enceinte se remplit de cendres. Dans les deux cas, on commence par allumer dans le fourneau ou dans l'enceinte un feu vif de menu bois, puis on projette des tourteaux de lie qui ne tardent pas à brûler et à blanchir en se transformant en carbonate de potasse. Lorsque la combustion est franchement en train, on ajoute de nouveaux tourteaux de lie qui brûlent comme les premiers, et l'on renouvelle cette addition jusqu'à ce que la quantité de cendres soit assez considérable. 100 parties de lies sèches fournissent en moyenne 20 parties de *cendres gravelées*.

Le produit ainsi obtenu forme une masse légère, boursouflée et poreuse ; il est blanc en général, et parsemé de taches bleues ou vertes, dues, sans doute, à la présence d'une petite quantité de manganèse. On utilise de même pour la production des cendres gravelées le dépôt fourni par les vinasses que laisse la distillation des eaux-de-vie.

Les râfles de raisin, soumises à la combustion, laissent également un résidu de carbonate de potasse, mais celui-ci, moins pur que les cendres gravelées, exige les mêmes purifications que les cendres ordinaires des végétaux.

## III.—FABRICATION DES SELS DE POTASSE AU MOYEN DES MÉLASSES DE BETTERAVES.

### PRINCIPE DE CETTE FABRICATION.

A côté des mélasses que les plantes fournissent par leur incinération est venu se placer, il y a une vingtaine d'années, un produit nouveau, dérivant, d'une manière détournée il est vrai, d'une source végétale analogue et dont l'introduction dans les arts est due à M. Dubrunfaut; nous voulons parler des potasses de betteraves.

Parmi les végétaux dont la combustion laisse une cendre alcaline par la potasse, la betterave à sucre doit être citée comme l'un des plus importants. Dès le commencement de ce siècle, alors que la fabrication du sucre indigène naissait d'un côté, tandis que d'un autre la science faisait les efforts les plus énergiques pour soustraire la France à l'importation des potasses d'Amérique et de Russie, Mathieu de Dombasle avait signalé la betterave comme une des plantes les plus intéressantes au point de vue de la production des sels de potasse. Cet habile manufacturier avait même espéré réaliser simultanément au moyen de cette plante la fabrication du sucre et celle des composés alcalins. Il proposait d'effeuiller la betterave et de consacrer les feuilles seules à la combustion; l'analyse lui avait démontré, en effet, que 100 kilogr. de feuilles sèches rendaient 10 kil. 500 environ de cendres, d'où l'on pouvait extraire 5 kil. 100 de salin de bonne qualité. Mais l'expérience démontra bientôt que le mode de culture propre à développer, dans la betterave, une grande quantité de sucre est tout opposé à celui qui convient pour rendre les feuilles très-riches en potasse. Aussi les travaux de Mathieu de Dombasle furent-ils abandonnés et dut-on, comme par le passé, avoir recours aux potasses exotiques.

La question en était restée là, lorsqu'il y a vingt ans environ, M. Dubrunfant, frappé de la richesse alcaline des cendres de betteraves, réfléchissant d'ailleurs qu'après l'extraction du sucre tous les composés alcalins ou terreux devaient se trouver con-

centrés dans le résidu de la cristallisation, c'est-à-dire dans la mélasse, pensa à tirer parti de ce dernier produit en utilisant d'une part à l'état d'alcool le sucre qu'elle renferme, d'une autre, à l'état de salin, les 10 à 12 pour 100 de cendres qu'elle peut fournir par la calcination. Cette industrie nouvelle a pris dans ces dernières années une très-grande importance, et elle joue dans l'alimentation en potasse de notre industrie un rôle considérable. Pratiquée en premier lieu dans la distillerie de MM. Serret, Hamoir, Duquesne et C^e^, elle s'est depuis répandue dans un grand nombre d'établissements. La potasse brute qu'elle produit et qu'on désigne habituellement sous le nom de *salin de betteraves*, est quelquefois employée directement dans la savonnerie; mais elle est, dans la plupart des cas, l'objet d'un travail d'épuration ou de raffinage, et de grandes usines se sont organisées dans ce but à Valenciennes, à Lille, à Rocourt, près Saint-Quentin, à Corbehem, à Saint-Amand, etc.

Les principes sur lesquels repose cette industrie sont, du reste, fort simples : soumettre la mélasse étendue à la fermentation, distiller ensuite pour recueillir l'alcool; évaporer les vinasses, les calciner comme s'il s'agissait de salin ordinaire; et, enfin, soumettre à une épuration méthodique le résidu solide de cette calcination; telles sont les diverses opérations qu'elle exécute.

## ÉVAPORATION ET CALCINATION DES VINASSES.

La fermentation des mélasses et leur distillation sont conduites par les méthodes ordinaires, et nous n'avons point à les décrire ici avec détails; disons seulement que l'opération est menée de telle façon que la mélasse étendue d'eau jusqu'à 11° Baumé, puisse rendre de 4 à 5 pour 100 d'alcool. L'acide sulfurique, la levure de bière sont les agents employés pour sa fermentation; celle-ci dure de cinq à six jours, et le liquide, après que la distillation en a séparé l'alcool, laisse comme résidu des *vinasses* marquant environ 4° à l'aréomètre; c'est de ce résidu que l'on se propose d'extraire les sels alcalins qu'il renferme. (Voy. *Fermentation et Distillation*, FER.)

Dans ce but, les vinasses, au sortir des cucurbites, sont d'abord traitées par la craie qui sature les acides libres qu'elles peuvent renfermer, puis concentrées soit dans des chaudières en fonte chauffées à feu nu, et disposées comme celles employées pour la fabrication du sel de soude, soit dans des cuviers en bois que

traversent des serpentins de vapeur, soit, enfin, dans des cuves plates disposées au-dessus des fours de l'usine et chauffées par la chaleur perdue. Il y a quelques années, M. Robert de Massy a proposé d'effectuer cette évaporation en faisant tomber les vinasses dans une sorte de tour de graduation remplie de rigoles empilées, sur lesquelles le liquide, se répandant en large surface, rencontre dans sa marche descendante les gaz chauds et les produits de la combustion de tous les fours de l'usine dont le tirage s'effectue à travers cette tour de graduation.

Dans tous les cas, la concentration est poussée, en général, dans les chaudières, jusqu'à ce que le liquide marque 38° Baumé, et l'on achève la calcination dans un four de construction spéciale semblable à celui que représente la figure 264, et dont nous devons la description à l'obligeance de M. Kuhlmann. Ce four est à trois compartiments, comme les bastringues employés à la fabrication du sulfate de soude. Dans le premier est placé le combustible; le second M reçoit le résidu solide laissé par l'évaporation des vinasses dans le troisième compartiment M'. En avant de chacun de ces compartiments sont placées des portes permettant de travailler les produits au moyen d'instruments appropriés; une autre porte P, percée dans la paroi du

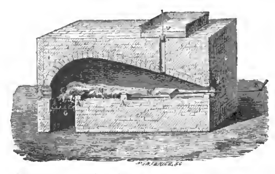


Fig. 264. — Four pour la calcination des vinasses de betteraves.

four opposée au foyer, sert au même objet. Le tirage, qui s'effectue par des carneaux tels que C, doit être très-énergique; pour l'activer et rendre plus facile la combustion des matières organiques du salin, on dispose dans la paroi, à côté du foyer G, un treillis B formé de briques, laissant entre elles un certain vide

et constituant une sorte de tamis d'air. Grâce à cette addition, l'air arrivant en grande quantité, tant par la grille du foyer que par cette prise additionnelle, rend la combustion plus rapide et plus complète. Le travail est conduit dans ce four de la manière suivante : Les vinasses marquant 38° Baumé sont amenées dans un bac V, et de là déversées au moyen d'un conduit traversant la voûte et fermé par le tampon T, dans le compartiment M', qu'un autel A' sépare du compartiment A. Sous l'influence de la chaleur développée dans le four, le liquide se concentre rapidement; bientôt il devient pâteux; à partir de ce moment, l'ouvrier travaille avec soin et divise la masse, autant que possible, au moyen de ringards qu'il introduit tant par la porte placée en avant que par la porte P. Lorsque la dessiccation est complète, il fait passer, au moyen d'une cuiller à long manche la matière solide de M' en M, et laisse écouler en même temps une nouvelle quantité de vinasse en M'. Une fois dans le compartiment M, le salin, sous l'influence de la chaleur du foyer G, ne tarde pas à entrer en combustion en produisant une flamme longue et dégageant des produits organiques à odeur infecte. La calcination est d'ailleurs considérablement facilitée, tant par la grande quantité de nitrate de potasse que renferment les vinasses que par le vif courant d'air arrivant par la grille et le treillis en briques B. Elle doit être conduite avec précaution; si, en effet, la température était trop élevée, le salin, éprouvant la fusion ignée, constituerait une masse dure et sèche dont le lessivage deviendrait fort difficile; en outre, le charbon réagissant sur le sulfate de potasse donnerait naissance à des sulfures alcalins, dont on ne pourrait ensuite débarrasser la potasse.

Le travail, dans le compartiment M, est d'ailleurs le même que dans les fours ordinaires à potasse perlasse; la matière y est divisée, concassée, granulée exactement par les mêmes moyens; lorsque l'opération est terminée, on *abat* et on embarille rapidement le produit; on fait passer en M le salin solidifié en M', et on introduit dans ce dernier compartiment une nouvelle charge de vinasses.

### RAFFINAGE DES SALINS DE BETTERAVES.

Les salins obtenus par les opérations qui viennent d'être décrites présentent dans leur composition des différences considérables. Ceux qui proviennent des contrées où la betterave n'est

entrée dans les assolements que depuis une époque récente sont plus riches en potasse que ceux provenant des contrées où le sol est fatigué par la culture déjà ancienne de cette plante. Dans ce dernier cas, les salins contiennent proportionnellement une plus grande quantité de soude et leur valeur industrielle est sensiblement moindre, quoique à degré alcalimétrique égal.

Néanmoins, on peut, d'une manière générale, considérer les salins bruts de betteraves comme renfermant en moyenne :

3 à 5 pour 100 de sulfate de potasse.
18 — de carbonate de soude.
20 — de chlorure de potassium.
30 à 35 pour 100 de carbonate de potasse.

Le raffinage de ces produits a pour but de séparer les uns des autres les différents sels solubles qu'ils renferment, afin d'obtenir comme produit principal du carbonate de potasse ne renfermant pas plus de 2 à 3 pour 100 de soude.

Dans ce but, le salin est d'abord lessivé méthodiquement dans des appareils soit à déplacement, soit à filtration, identiques à ceux employés pour le traitement de la soude brute; le résidu insoluble dont la proportion est toujours très-faible, et qui consiste essentiellement en silice, en carbonate et en phosphate de chaux, est rejeté, et peut être avantageusement employé à l'amendement des terres et surtout de celles consacrées à la culture de la betterave.

Le liquide fourni par ce lessivage marque 30° à l'aréomètre de Baumé; on le concentre jusqu'à 42° dans des chaudières plates en tôle; après l'avoir amené à ce point, on l'abandonne au refroidissement dans des cristallisoirs. Dans les premiers moments il se dépose du sulfate de potasse que l'on retire au moyen d'outils appropriés; puis, ce premier dépôt effectué, il se forme contre les parois une abondante cristallisation de chlorure de potassium. L'eau mère subit ensuite une nouvelle concentration jusqu'à 50°; portée de nouveau aux cristallisoirs, elle fournit de très-beaux cristaux d'un carbonate double de potasse et de soude, renfermant environ deux tiers de son poids de carbonate de potasse et un tiers de carbonate de soude.

Les eaux mères d'où ce sel double s'est déposé ne renferment plus alors que de faibles quantités de sels de soude; on peut, par plusieurs cristallisations successives les en débarrasser mieux encore; puis, lorsqu'on les juge suffisamment épurées, on les

concentre et on les calcine dans des fours à réverbère, où l'on transforme le résidu sec en potasse perlasse par les moyens ordinaires.

Quant au carbonate double de soude et de potasse, on le redissout dans une petite quantité d'eau chaude; celle-ci se charge en carbonate de potasse, tandis que la presque totalité du carbonate de soude reste à l'état insoluble. Les solutions potassiques ainsi obtenues sont réunies aux eaux mères dont nous venons de parler, et calcinées avec elles au four à réverbère.

Le chlorure de potassium, le sulfate de potasse et le carbonate de soude séparés par les cristallisations successives sont lavés à courte eau, puis desséchés et livrés au commerce, tandis que les eaux de lavage servent à préparer de nouvelles solutions.

## IV. — FABRICATION DES SELS DE POTASSE AU MOYEN DES CENDRES DE VARECH.

Dans certaines contrées, et notamment dans l'ouest de la France, on obtient, en soumettant à la combustion certaines plantes marines (varech, goëmon, etc.), des cendres grises, demi-fondues que l'on désigne improprement sous le nom de *soudes de varech*. Ces cendres sont riches en sels de potasse, car elles offrent en moyenne la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Matières insolubles .... ....... | 57,00 |
| Sulfate de potasse.............. | 10,20 |
| Chlorure de potassium......... | 13,47 |
| Chlorure de sodium............ | 16,01 |
| Iode........................... | 0,60 |
| Brôme et sels étrangers........ | 2,70 |
| | 99,98 |

Soumises à des lessivages méthodiques et à des cristallisations successives, ces cendres fournissent en abondance des composés potassiques utiles à l'industrie; tantôt ceux-ci sont extraits directement pour être livrés au commerce; tantôt ils servent immédiatement à la transformation du nitrate de soude en salpêtre. Le travail de ces cendres devrait donc fixer ici notre attention, si l'extraction si intéressante de l'iode et du brôme qu'elles renferment ne nous forçait à faire dans un article spécial l'étude complète de cette industrie. (Voy. *Cendres de varech*, CEN.)

## V. — FABRICATION DU SULFATE ET DU CARBONATE DE POTASSE ARTIFICIELS.

La remarquable découverte dont Leblanc a doté les industries chimiques, en transformant le sulfate de soude en carbonate, a été également appliquée pour le traitement des sels de potasse. Grâce à cette méthode, et sans lui faire subir aucune modification importante, on transforme aujourd'hui dans plusieurs usines le chlorure de potassium des betteraves ou des varechs en sulfate de potasse, et celui-ci en carbonate de potasse ; le sulfate provenant de la fabrication de l'acide azotique par le salpêtre, celui que fournit l'épuration des potasses sont utilisés de la même manière. Quelques lignes suffiront pour faire comprendre l'ensemble des opérations que nécessite ce traitement, opérations identiques à celles employées pour la fabrication de la soude.

Le chlorure de potassium est décomposé soit dans des cylindres en fonte, soit dans des fours dits bastringues, munis de cuvettes en plomb, au moyen de l'acide sulfurique à 52°. La marche des appareils est exactement la même que celle décrite pour la fabrication du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique. (Voy. *Acides minéraux,* chap. II, ACI.) L'acide gazeux est condensé par les moyens et dans les appareils ordinaires.

Le sulfate de potasse, soit qu'il ait été ainsi préparé, soit qu'il provienne du varech, de la décomposition du salpêtre, etc., est mélangé avec de la houille finement pulvérisée et du calcaire, puis chauffé dans des fours identiques à ceux dont fait usage la fabrication de la soude.

La potasse brute est ensuite soumise à un lessivage méthodique. Dans ce but, on l'introduit dans des cuves en tôle où on la traite de suite par l'eau chaude, sans craindre que l'emploi de ce dissolvant charge la lessive en sulfures comme cela aurait lieu pour la soude brute. On obtient ainsi des liqueurs marquant 27 à 28° à l'aréomètre ; puis on continue le lessivage à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau marque 0° ; un temps considérable (quelquefois un mois) est nécessaire pour parvenir à ce résultat. Les petites eaux sont employées pour opérer de nouvelles dissolutions. Le résidu insoluble peut être utilisé comme engrais.

Les lessives fortes sont évaporées, puis calcinées dans des fours à sole creuse que l'on charge en trois reprises différentes par un tube traversant la voûte. Le salin qu'elles laissent comme résidu est d'une couleur rougeâtre ; on le dissout dans l'eau en quantité

telle que la liqueur marque 50° Baumé. Cette lessive, par suite de sa concentration, ne renferme que des traces de chlorure et point de sulfate. Évaporée à son tour et calcinée dans un four à réverbère réservé exclusivement à ce travail, elle fournit une masse de carbonate de potasse presque pur.

## VI. — RAFFINAGE DES POTASSES DU COMMERCE.

Les potasses du commerce, quelle que soit leur origine, sont impures et chargées de sels étrangers, consistant principalement en sulfate de potasse, chlorure de potassium et carbonate de soude. Le tableau suivant, dressé par M. Pesier, permet d'apprécier approximativement l'impureté des différentes potasses commerciales :

| | Potasse perlasse d'Amérique. | Potasse rouge d'Amérique. | Potasse de Russie. | Potasse de Toscane. | Potasse des Vosges. | Potasse brute de betterave. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sulfate de potasse | 14,38 | 15,32 | 14,11 | 13,47 | 38,84 | 2,98 |
| Chlorure de potassium | 3,64 | 8,15 | 2,09 | 0,95 | 9,16 | 19,69 |
| Carbonate de potasse | 71,38 | 68,07 | 69,61 | 74,10 | 38,63 | 53,90 |
| Carbonate de soude | 2,31 | 5,85 | 3,09 | 3,01 | 4,17 | 23,17 |
| Résidu insoluble | 0,44 | 3,35 | 1,21 | 0,65 | 2,66 | 0,26 |
| Eau | 4,56 | non dosée | 8,82 | 7,28 | 5,34 | » |
| Acide phosphorique<br>Chaux, silice, etc. | 3,29 | id. | 1,07 | 0,54 | 1,20 | » |
| | 100,00 | 100,74 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Le raffinage de ces produits est basé sur la grande solubilité du carbonate de potasse, solubilité qui dépasse de beaucoup celle des impuretés qui le souillent et notamment du sulfate de potasse et du chlorure de potassium. Nous n'avons pas à revenir en ce moment sur l'épuration des salins de betteraves que nous avons décrite plus haut, et nous nous contenterons d'exposer rapidement celle des potasses ordinaires.

Pour obtenir un produit pur, on traite à froid la potasse perlasse par son poids d'eau, puis après avoir bien agité, on laisse reposer; le sulfate de potasse, le chlorure de potassium, peu solubles dans l'eau ordinaire, moins solubles encore dans une solution saturée de carbonate de potasse, ne tardent pas à se déposer; on décante alors et on évapore la lessive dans un jeu de quatre bassines de moins en moins profondes. La plus grande de ces bassines est d'abord chargée de lessive; puis, lorsque par l'action du feu qui la chauffe

directement, le volume du liquide est assez réduit pour qu'il puisse être contenu dans la chaudière suivante, on le verse dans celle-ci au moyen de poêlons ; on le fait ensuite passer de même dans la troisième et la quatrième bassines; dans celle-ci s'achève l'évaporation à sec, et l'on a soin d'agiter constamment la masse afin de l'empêcher de prendre une trop grande compacité, et de la maintenir autant que possible à l'état granulé.

Si, par cette opération, la potasse n'est pas encore suffisamment purifiée, on la redissout une deuxième fois, en n'employant que la moitié de son poids d'eau, puis après avoir décanté la lessive concentrée qui surnage les dernières traces de sels peu solubles, on l'évapore de la même manière que ci-dessus.

## VII. — POTASSE CAUSTIQUE.

La caustification du carbonate de potasse s'obtient par la méthode que nous avons déjà décrite pour la préparation de la soude caustique. On prend de la potasse perlasse soigneusement épurée, on la dissout dans un volume d'eau égal à sept ou huit fois son poids, puis on ajoute dans cette solution 60 pour 100 de chaux; on agite de temps en temps le mélange ; au bout de quelques heures, la réaction est complète ; l'acide carbonique s'est séparé à l'état de carbonate de chaux insoluble, et, au-dessus du précipité blanc que forme ce composé, surnage une liqueur qui s'éclaircit peu à peu, et constitue une solution alcaline de potasse caustique. Celle-ci est décantée, puis évaporée dans des chaudières en tôle; cette opération doit être menée rapidement, afin d'éviter que l'alcali n'absorbe l'acide carbonique de l'air. Lorsque la lessive est assez concentrée et presque sirupeuse, on la coule dans une chaudière hémisphérique en fonte où les dernières portions d'eau s'évaporent ; puis, quand la masse éprouve la fusion ignée, on enlève, au moyen de cuillers en tôle, la potasse fondue, et on la coule dans des augets en fonte polie, et mieux sur des plaques de cuivre étamé ou d'argent.

La décomposition du carbonate de potasse peut également avoir lieu avec l'aide de la chaleur, et même, dans ce cas, elle est beaucoup plus rapide : quand on opère de cette façon, on dissout une partie de carbonate de potasse dans 10 parties d'eau, et on porte le liquide à l'ébullition ; on ajoute ensuite peu à peu, à la solution, et en agitant constamment, la quantité de chaux indiquée ci-dessus. On recouvre alors la chaudière, et on maintient à l'ébullition pendant un quart d'heure. Au bout de ce temps, on laisse

reposer, on siphonne la liqueur claire qui surnage le carbonate de chaux, on la concentre, on l'évapore, et on la fond comme nous l'avons indiqué précédemment.

Les solutions de potasse caustique sont quelquefois, comme celles de soude, employées sous le nom d'*eau seconde*.

## VIII.—MÉTHODES DIFFÉRENTES PROPOSÉES POUR LA PRÉPARATION DES SELS DE POTASSE.

Les cendres végétales et les eaux de la mer ne sont pas les seules sources auxquelles l'industrie puisse demander les composés potassiques dont elle a besoin. Jusqu'ici, il est vrai, elles ont été seules exploitées ; mais des efforts sérieux ont été tentés et le sont encore chaque jour pour extraire de certaines roches minérales la potasse qu'elles renferment. Fuchs, le premier, s'est préoccupé de ce sujet ; ses recherches ont porté sur les feldspaths et les micas ; suivant lui, ces roches, calcinées avec de la chaux, fournissent les premières 19, les secondes 15 pour 100 de potasse. Depuis ses travaux, un grand nombre de procédés ont été publiés, qui tous se proposent le même but, mais jusqu'à présent aucun d'eux ne paraît avoir été l'objet d'une fabrication industrielle. Tous, d'ailleurs, offrent entre eux la plus grande analogie, et ne diffèrent que par quelques points de détails ; aussi nous contenterons-nous d'exposer l'un d'eux qui, dû à M. Laureau, résume la question d'une manière à peu près complète.

Dans ce procédé, les silicates de potasse naturels sont chauffés au rouge, étonnés par une projection dans l'eau froide, puis pulvérisés finement. La poudre ainsi obtenue est mélangée avec de la sciure de bois mouillée, puis entassée en couches alternant avec des lits de paille que l'on arrose de temps en temps avec des liqueurs animalisées. Les substances sont laissées en contact de cette façon pendant six mois environ ; la fermentation qui se produit alors désagrége complétement la matière minérale, et rend son attaque plus facile. Pour exécuter celle-ci, on mélange la matière avec un lait de chaux épais, puis on forme avec le magma des briquettes que l'on dessèche à l'air et que l'on calcine ensuite à une haute température dans des fours coulants. Sous l'influence de la chaleur, le silicate de potasse que renferment les feldspaths et les micas est décomposé, transformé en silicate de chaux insoluble et en potasse, de telle sorte qu'il suffit de soumettre la matière calcinée à un lessivage méthodique pour en retirer les 60 à 65 centièmes de l'alcali que renfermaient les minéraux.

A côté des efforts tentés dans cette voie, nous devons citer, d'une manière spéciale, une industrie qui, récente et peu connue encore, mérite de fixer l'attention des industriels. Créée par MM. Maumené et Rogelet, cette industrie a pour but de retirer du suint que fournit le lavage des laines toute la potasse que ces matières renferment. Voici, d'après le *Répertoire de Chimie appliquée*, en quoi elle consiste :

Une analyse de Vauquelin a établi, il y a longtemps, que le suint retiré de la laine du mouton peut être considéré comme un mélange complexe de divers acides organiques combinés à la potasse, de telle sorte que ce produit laisse par l'incinération du carbonate de potasse presque pur. Partant de cette donnée, MM. Maumené et Rogelet se sont proposé d'extraire industriellement cet alcali, et ils y sont parvenus, en soumettant les laines en suint à un lavage à froid, évaporant la solution ainsi obtenue à consistance sirupeuse, et la soumettant ensuite à la calcination dans des fours à réverbère. Ils obtiennent de cette façon un charbon très-alcalin qui, soumis à un lavage méthodique, fournit une solution qu'une simple évaporation à siccité transforme en carbonate de potasse presque pur, et surtout entièrement exempt de soude.

## IX. — USAGES DES SELS DE POTASSE.

Ainsi que nous l'avons dit en commençant ce chapitre, les usages des composés potassiques sont nombreux et multipliés. La potasse caustique, recherchée par le chimiste pour ses travaux de laboratoire, introduite quelquefois dans les opérations du blanchissage, employée par la médecine sous le nom de *pierre à cautères*, est parmi ces composés l'un des moins répandus. Il n'en est pas de même du carbonate de potasse; à l'état de salin, il sert à la décomposition du nitrate de soude; à l'état de potasse perlasse, il est la base de la verrerie, dite de Bohême, de la cristallerie, de la fabrication des verres d'optique, etc.; il sert à la confection des savons mous, au chamoisage des peaux, etc. Le blanchiment, la préparation de l'eau de Javel, celle du chlorate de potasse; la fabrication si importante des prussiates, celle des chromates, celle du silicate, etc., en font un emploi considérable.

Le chlorure de potassium sert, comme les salins impurs, à la transformation du nitrate de soude en salpêtre; le sulfate de potasse artificiel est aussi l'un des produits auxquels il donne naissance.



Enfin, le sulfate de potasse, naturel ou artificiel, est presque exclusivement réservé, soit à la fabrication de la potasse artificielle, soit à celle des aluns à base de potasse.

---

## CHAPITRE III.—AMMONIAQUE ET SELS AMMONIACAUX.

### I.—NATURE ET ORIGINE DES COMPOSÉS AMMONIACAUX EMPLOYÉS DANS L'INDUSTRIE.

Parmi les divers phénomènes qui accompagnent la décomposition des matières azotées, soit par l'action de la chaleur, soit par la putréfaction, l'un des plus remarquables à coup sûr est la formation des composés ammoniacaux. Dans ces circonstances, en effet, on voit l'azote et l'hydrogène, mis en liberté par la dissociation des éléments de la matière, se réunir pour former un corps nouveau à composition plus simple que ceux-ci, et doué de propriétés remarquables. L'ammoniaque, $AzH^3$, qui prend ainsi naissance, joue dans l'industrie, tant par elle-même que par les sels qu'elle produit, un rôle important; la fabrication de l'alun principalement consomme des quantités considérables de sulfate d'ammoniaque; le chlorhydrate, le sesquicarbonate, l'ammoniaque elle-même en dissolution dans l'eau, reçoivent également des emplois multipliés qui augmentent chaque jour et dont le plus important, à n'en pas douter, doit être dans un prochain avenir leur application à l'agriculture.

Les composés ammoniacaux se rencontrent quelquefois tout formés dans la nature. Sans parler des quantités d'ammoniaque, minimes du reste, que renferme l'air atmosphérique, nous rappellerons qu'auprès des volcans, dans les fentes des solfatares, on trouve quelques échantillons de chlorhydrate et de sulfate d'ammoniaque; mais les sels ainsi produits par les actions volcaniques sont en trop faible proportion pour que l'on ait jamais songé à en tirer industriellement parti.

Pendant longtemps, et jusqu'à la fin du siècle dernier, les sels ammoniacaux, rares, peu employés et d'un prix élevé, provenaient d'une source unique que les progrès de l'industrie ont complétement annihilée dans ces dernières années. A cette époque, l'Égypte envoyait en Europe un produit noirâtre formé de sel ammoniac coloré par la suie. La fabrication de ce produit, qui, née en Ara-

bie, donnait lieu, d'après Gerber, à un commerce notable dès 1410, était ensuite passée en Égypte où elle s'était généralisée. Elle consistait à recueillir le sel ammoniac que fournit par sa combustion la fiente des animaux nourris de plantes salées. Les populations pauvres des bords du Nil ramassent soigneusement la fiente de ces animaux qui, séchée au soleil pendant les chaleurs de l'été, constitue le seul combustible dont elles puissent disposer dans la saison froide. Brûlée dans un foyer ordinaire, cette fiente dépose une quantité de suie considérable, et c'était en soumettant cette suie à une sublimation lente dans des matras en verre que l'on obtenait jadis le sel ammoniac utilisé par l'industrie européenne.

Mais, ainsi que nous l'avons dit, cette fabrication n'existe plus; dès la fin du siècle dernier, l'industrie avait cherché à tirer parti des composés ammoniacaux que fournissent, par leur calcination en vases clos, les matières animales, telles que la chair, le sang, les cornes, etc.; calcination à laquelle la pharmacie demandait depuis longtemps déjà l'ammoniaque qu'elle désignait sous les noms d'*alcali volatil* et d'*esprit de corne de cerf*.

Dans le principe, la préparation des composés ammoniacaux était le but unique de cette opération ; mais bientôt, les procédés se perfectionnant en même temps que naissaient des besoins nouveaux, elle devint l'annexe de deux grandes industries, la fabrication du noir animal et celle des prussiates. Cet état de choses dura longtemps, mais dans ces dernières années, la découverte de deux nouvelles sources d'ammoniaque vint le modifier encore : nous voulons parler des urines putréfiées et des eaux de condensation du gaz d'éclairage. De ces liquides, la chimie apprit à extraire des quantités considérables d'ammoniaque dues, dans le premier cas, à la putréfaction des matières animales dont l'urine est chargée ; dans le deuxième, à la décomposition, sous l'influence de la chaleur, des matières azotées que la houille renferme.

C'est surtout à ces deux dernières méthodes que l'industrie s'adresse aujourd'hui ; en général, et sauf des cas assez rares, la fabrication des prussiates ne se préoccupe plus de recueillir les sels ammoniacaux, dont la condensation, facile alors que la formation du prussiate était précédée de celle d'un charbon azoté, serait fort difficile aujourd'hui, que le mode de fabrication le plus usité consiste à immerger directement la matière animale dans la potasse. (Voy. *Acides organiques*, chap. III, ACI.) La calcination des os en vases clos, pour la production du noir animal, fournit

encore aujourd'hui une certaine quantité de sels ammoniacaux; mais ce sont surtout les urines putréfiées et les eaux de condensation du gaz qui forment la base principale de leur fabrication.

Préparée par l'une quelconque des trois méthodes précédentes, l'ammoniaque sert à la production de sels nombreux; mais les principaux parmi ceux-ci, ceux qui seuls relèvent de la grande industrie, sont le sulfate, le chlorhydrate, le carbonate et, enfin, l'alcali lui-même. Aussi est-ce de ceux-là seulement que nous nous occuperons dans ce chapitre, après avoir examiné d'abord quels sont les moyens par lesquels on extrait la partie utile des liquides ammoniacaux.

## II.—TRAITEMENT DES EAUX AMMONIACALES FOURNIES PAR LA CALCINATION DES OS.

Les os, employés à la fabrication du noir animal, renferment des matières azotées, et fournissent, par suite, lorsqu'on les décompose par la chaleur, des produits volatils, parmi lesquels se retrouve le carbonate d'ammoniaque. (Voy. *Charbon animal*, CHA.) L'industrie attachait autrefois une grande valeur à ce composé, dont les moyens de production étaient fort limités, et elle apportait les plus grands soins à sa condensation. Mais aujourd'hui le prix auquel se sont abaissés les sels ammoniacaux a enlevé à cette opération une partie de son intérêt; aussi, dans un grand nombre de circonstances, ne se préoccupe-t-on même pas de les recueillir, et se contente-t-on de calciner les os simplement en vases clos Cependant, quelques usines, placées dans des circonstances particulières, prennent encore la peine de condenser les produits ammoniacaux pour les soumettre ensuite à un traitement convenable.

Le procédé le plus habituellement employé dans ce cas consiste à placer les os dans des cornues horizontales en fonte, disposées sur un foyer; au sortir de ces cornues, les gaz dégagés par la calcination passent à travers des barillets et des condensateurs où le carbonate d'ammoniaque se dissout rapidement. Quelquefois, et cette disposition rend le travail plus facile, en même temps qu'elle assure sa continuité, les cornues sont placées verticalement dans le fourneau. Dans la description qui va suivre, nous exposerons ce dernier système qui, pratiqué dans quelques usines, et notamment à Bouxwiller, semble fournir des résultats très-avantageux.

Dans un fourneau en briques sont rangées parallèlement, en

galère, deux séries de quatre ou six cornues verticales en fonte C, C'; chacune de ces cornues, qui mesure environ 2 mèt. 50cent. de hauteur, se prolonge un peu au-dessous de la grille du foyer; elle est fermée à sa partie supérieure par un couvercle M, M', et porte à la partie inférieure, au-dessous de la grille, une plaque de

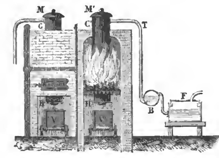



Fig. 265.—Appareils pour recueillir les eaux ammoniacales fournies par la calcination des os.

fonte H, H' mobile dans une rainure horizontale, et permettant d'ouvrir ou de fermer rapidement l'orifice de la cornue. Les os, préalablement dégraissés, sont projetés par M et M' dans les cornues dont les parois se trouvent portées au rouge par la flamme qui les entoure. Sous l'influence de la chaleur, la matière organique se décompose, se carbonise, et dégage en même temps une grande quantité de produits volatils qui, s'échappant de la cornue au moyen du tuyau T, viennent se condenser d'abord dans un barillet B; puis, dans une série d'appareils F, placés à la suite les uns des autres, remplis d'eau à moité, et dont le couvercle se trouve maintenu au moyen d'une fermeture hydraulique. Dans ces appareils, les produits volatils ne tardent pas à se condenser indistinctement; lorsque, au bout de huit heures de chauffe, la calcination est terminée, on enlève les plaques H, H', on fait tomber le charbon animal dans les wagons-étouffoirs V, V', on charge par M, M' une nouvelle quantité d'os, et on recommence la distillation.

Après plusieurs opérations de ce genre, on trouve dans le barillet B et les condensateurs F, un liquide alcalin marquant 8° à l'aréomètre de Baumé et mélangé avec une grande quantité de matières goudronneuses et empyreumatiques. Ce liquide est conduit au moyen de pompes dans des réservoirs où bientôt, par le repos, les portions huileuses remontent à la surface et forment

une couche que l'on sépare, au moyen d'écumoires, de la liqueur partiellement éclaircie qu'elles surnagent. Cette première séparation effectuée, on procède à la transformation du carbonate d'ammoniaque que renferme cette liqueur en chlorhydrate ou en sulfate. S'il s'agit d'obtenir du sulfate, on ajoute simplement de l'acide sulfurique à 50°, jusqu'à ce que la liqueur soit neutralisée, ou mieux renferme un léger excès d'acide; s'il s'agit de préparer du chlorhydrate, on peut, ou bien saturer par l'acide chlorhydrique, ou bien, comme l'a conseillé M. Laming, traiter la liqueur par une solution concentrée de chlorure de calcium, de manière à former, en même temps que le sel ammoniac du carbonate de chaux que l'on utilise pour d'autres fabrications. Dans tous les cas, et quel que soit l'agent employé, les goudrons ne tardent pas à se séparer d'une manière presque complète; la liqueur à peu près claire que l'on obtient alors est souvent filtrée sur une toile grossière placée au fond de caisses en bois doublées de plomb, et percées de trous sur leur paroi inférieure. De là, elles sont conduites aux chaudières évaporatoires; celles-ci, qui mesurent 3 mèt. de côté sur 50 cent. de profondeur, sont formées de feuilles de plomb appliquées sur des plaques de fonte reposant elles-mêmes sur une voûte en briques refractaires, chauffée directement par la flamme du foyer. La concentration de la solution saline, par suite de la grande surface offerte à l'évaporation, marche rapidement, et lorsqu'elle est parvenue à un point suffisant, on procède à la cristallisation et à la purification des sels obtenus, par les méthodes que nous examinerons bientôt (V et VI), et qui s'appliquent également bien, quelqu'ait été leur mode de préparation.

### III.—TRAITEMENT DES URINES PUTRÉFIÉES.

C'est depuis une vingtaine d'années seulement que l'industrie française s'est préoccupée d'extraire des urines les quantités considérables d'ammoniaque qui se produisent pendant leur fermentation. Mais, d'après un Mémoire publié par M. Vincent sur cette intéressante question, et inséré dans le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, cette fabrication aurait été, depuis plus longtemps, réalisée d'une manière courante en Allemagne. Le procédé employé dans cette contrée repose, comme tous les moyens perfectionnés usités aujourd'hui, sur la volatilité du carbonate d'ammoniaque formé dans les urines, et sur la possibilité de l'enlever à ces liquides au moyen de la distillation.

L'appareil en usage dans ce but semble, il est vrai, d'une grande imperfection; mais comme il paraît en même temps remonter à une date assez éloignée, nous en ferons la description en quelques mots.

Les urines, conduites dans des bassins en argile battue, sont additionnées d'une petite quantité de chaux éteinte, puis abandonnées à la putréfaction; lorsque celle-ci est assez avancée, on les introduit dans un appareil distillatoire, afin de recueillir le carbonate d'ammoniaque dont elles sont chargées. Cet appareil est composé d'une chaudière hémi-cylindrique en fonte placée dans un fourneau allongé que chauffent deux ou un plus grand nombre de foyers; au-dessus de cette chaudière s'élève une sorte de chapeau en plomb, ayant la forme d'une pyramide quadrangulaire, et qu'une fermeture hydraulique réunit à la chaudière. Dans l'intérieur de ce chapeau est disposée en serpentin une gouttière qui s'appuie contre les parois, et dont la déchirure que simule notre fi-

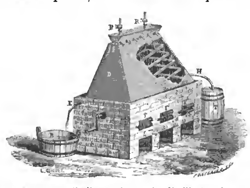


Fig. 266.—Appareil allemand pour la distillation des urines.

gure, montre bien la disposition. Au-dessus de ce chapeau s'ouvrent des robinets R, R' qui, répandant en abondance de l'eau froide sur les parois extérieures de l'appareil, en abaissent la température. Cette eau s'écoule ensuite dans un bac B, ou un caniveau. Dans la chaudière pénètre un agitateur à palettes qui, mû par une manivelle M, empêche le liquide intérieur de mousser trop fortement. Pour faire usage de cet appareil, on charge dans la chaudière un mètre cube d'urine putréfiée, et l'on allume dans les foyers un feu extrêmement doux, car la liqueur doit être à peine bouillante, et la distillation doit durer huit heures. Bientôt, la température s'élevant, le carbonate d'ammoniaque se volatilise avec la vapeur

d'eau ; les parties aqueuses, moins volatiles, se condensent dans l'intérieur du dôme en plomb, et, par la gouttière en serpentin, retombent dans la chaudière, tandis que le carbonate d'ammoniaque, entrainant encore un peu d'eau, s'échappe à la partie supérieure au moyen d'un tuyau en plomb qui, redescendant le long de la paroi, vient déboucher dans le tonneau T; là ce sel se condense et forme une solution concentrée que l'on sature ensuite par un acide à la manière ordinaire. Au moyen de la manivelle M, on remue le liquide de temps en temps, afin d'éviter que l'écume ne s'élève jusqu'à la partie supérieure du dôme, et ne s'écoule dans le tonneau T.

Applicable seulement dans les contrées où le combustible et la main-d'œuvre sont à bas prix, le mode d'opérer que nous venons de décrire ne peut être comparé aux procédés élégants et économiques imaginés par M. Figuera, et exploités par lui dans l'usine qu'il dirige à Bondy, près Paris. C'est de ces procédés que nous devons nous occuper maintenant.

On sait que les matières fécales de la ville de Paris, dépotées à la Villette, sont, au moyen de pompes foulantes, envoyées dans un large tuyau qui, longeant le canal de l'Ourcq, vient à quelques kilomètres de distance déboucher dans de vastes bassins établis près du village de Bondy, au milieu de la forêt de ce nom. Abandonnées pendant un temps plus ou moins long, dans ces bassins, les matières laissent déposer un résidu solide qui, après fermentation et dessiccation, est désigné sous le nom de poudrette ; sur ce dépôt surnage un liquide qu'on laisse écouler dans d'autres bassins lorsqu'il est éclairci, et auquel on donne le nom d'*eaux vannes*. Ce liquide seul doit nous occuper ici.

Les eaux vannes qui, à leur arrivée dans les bassins, ne renferment qu'une petite quantité d'ammoniaque, entrent bientôt en putréfaction d'elles-mêmes, et sans qu'il soit nécessaire de leur faire subir aucun traitement. Sous cette influence, les matières azotées qu'elles contiennent se décomposent, et donnent naissance à des quantités variables de carbonate d'ammoniaque, qui reste dissous dans le liquide. Au bout d'un mois environ, la transformation de ces matières est complète, et les eaux vannes peuvent être employées à la fabrication des sels ammoniacaux. Celle-ci est basée sur le principe que nous avons indiqué plus haut, et consiste à volatiliser le carbonate d'ammoniaque par l'action de la chaleur, et à diriger les vapeurs dans une solution acide destinée à les saturer.

L'appareil, imaginé dans ce but par M. Figuera, consiste essentiellement en un générateur, dont la vapeur barbote dans deux grandes cuves en tôle, en élève la température et volatilise le carbonate d'ammoniaque que renferment les liquides qui y ont été déposés ; celui-ci se condense ensuite dans un vaste serpentin en plomb, et arrive finalement dans une solution acide où il est transformé en sel ammoniacal et généralement en sulfate. La fig. 267 montre dans tous ses détails la disposition de cet appareil.

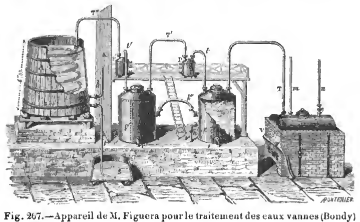


Fig. 267.—Appareil de M. Figuera pour le traitement des eaux vannes (Bondy)

A est une vaste cuve en bois d'une contenance de 25,000 litres que l'on remplit, par le tuyau $h$, d'eaux vannes, destinées à jouer vis-à-vis du serpentin le rôle de refrigérant ; C et C′ sont deux cuves en tôle rivée, d'une capacité de 10,000 litres chacune ; P et P′, deux petites cuves additionnelles servant de témoin, comme nous le verrons bientôt ; enfin le générateur placé sur le foyer peut contenir 13,000 litres. L'opération est, dans cet appareil, conduite de la manière suivante : on remplit le générateur avec le liquide extrait de C et C′, après la distillation précédente ; ce liquide, dont le volume a été partiellement réduit, qui renferme encore quelques traces de sel ammoniacal, se trouve en outre porté à une température élevée, ce qui permet une mise en train rapide. En C et C′ on introduit les eaux vannes, qui, ayant servi à refroidir le serpentin en A, sont légèrement échauffées. Un tuyau partant du fond de A, arrive souterrainement près de C en $h'$, et sert à remplir cette première cuve ; un autre tuyau $h''$ conduit, de celle-ci, le liquide dans la deuxième cuve C′ ; enfin on charge A

avec une quantité nouvelle d'eaux vannes fraîches. Le générateur est muni à sa partie supérieure de trois tuyaux ; l'un T, de large diamètre, sert au départ de la vapeur; le second *m*, d'un diamètre plus petit, pénètre à quelques centimètres du fond et s'élève jusque sur le toit de l'usine; il sert de tube de sûreté et indique en même temps si le liquide s'est abaissé jusqu'au fond du générateur; dans ce cas, en effet, l'écume sort par l'extrémité de ce tuyau ; enfin, en *n* se trouve un tuyau ordinaire muni d'un robinet de vapeur.

Les liquides étant ainsi répartis dans les diverses capacités qui doivent les contenir, on chauffe le générateur; la vapeur s'en dégage par le tuyau T, en même temps qu'elle entraîne les dernières portions d'ammoniaque que le liquide pouvait contenir encore ; de là, elle pénètre dans la cuve C, et barbotant au sein du liquide qui s'y trouve renfermé, elle en élève la température et dégage le carbonate d'ammoniaque qui, par le tube *t*, pénètre dans la cuve additionnelle P. Le rôle de cette partie de l'appareil est facile à comprendre : sous l'influence de l'ébullition que produit la vapeur, le liquide contenu en C mousse et développe, comme l'indique la déchirure simulée dans notre figure, une écume considérable. La quantité d'écume est d'ailleurs proportionnelle à la rapidité de l'ébullition ; dans des circonstances normales, elle doit s'élever dans le tube *t*; elle peut même atteindre une certaine hauteur dans la cuve P, qui ne renferme aucun liquide, mais elle ne doit jamais s'élever jusqu'à la partie supérieure de celle-ci; s'il en était ainsi, en effet, il serait à craindre qu'entraînée dans le tuyau T, elle ne vînt souiller le liquide de la cuve C'. Pour vérifier jusqu'à quelle hauteur l'écume s'élève dans la cuve P, l'ouvrier enlève, de temps en temps, l'une des trois fiches en bois qui se trouvent à gauche de celle-ci et regarde simplement par lequel des orifices ainsi ouverts l'écume peut s'échapper. S'il juge par cet essai que l'opération marche trop rapidement, il doit diminuer le feu sous le générateur.

De la cuve P, au moyen du tuyau T', la vapeur déjà chargée de carbonate d'ammoniaque pénètre dans la cuve C' où elle agit de la même façon qu'en C, puis, plus riche en composés alcalins, s'échappe par le tuyau *t'*, passe dans la deuxième cuve témoin P', et de là, au moyen du tuyau T'', dans le serpentin en plomb, où la vapeur, refroidie par les eaux vannes qui entourent celui-ci, se condense en même temps que le carbonate d'ammoniaque, et vient se rendre enfin au moyen du tuyau *t''* dans une cuve en

bois doublée de plomb S, où l'on a ajouté par avance une quantité d'acide sulfurique suffisante pour saturer tout l'alcali produit par la distillation.

Douze heures sont nécessaires pour que l'opération soit complète; lorsque ce résultat est atteint, on vidange au moyen du tuyau V le générateur que l'on charge immédiatement avec le liquide presque épuisé de C et C', et l'on recommence une nouvelle opération.

Les eaux vannes, soumises à ce traitement, varient de richesse suivant les saisons, suivant leur âge, etc.; mais en moyenne elles fournissent de 9 à 12 kilogr. de sulfate d'ammoniaque par mètre cube; chaque distillation en produit, en général, 200 kilogr. environ, et comme l'usine de Bondy possède onze de ces appareils en marche, sa production représente environ 2,500 kilogr. par jour, et correspond au traitement de 250,000 à 300,000 litres d'eaux vannes. La distillation des urines putréfiées est donc une industrie importante; elle le serait bien davantage encore si l'agriculture cherchait à utiliser les sels ammoniacaux qu'elle produit et dont le prix ne dépasse guère 40 fr. les 100 kilogr.; et si, dans les grandes villes comme Paris, par exemple, on ne laissait point perdre annuellement dans les égouts 800,000 mètres cubes d'urine, qui représentent en moyenne 7 à 8,000,000 de kilogr. de sulfate d'ammoniaque.

Nous verrons plus loin (V) par quels moyens on fait cristalliser le sulfate obtenu dans la cuve S, et dont la solution forme un liquide marquant à chaud 5° à l'aréomètre de Baumé.

## IV.—TRAITEMENT DES EAUX DE CONDENSATION DU GAZ.

Lorsqu'on soumet la houille à une analyse chimique approfondie, on reconnaît qu'à côté du carbone qui la constitue essentiellement, à côté de l'hydrogène qu'on y rencontre en quantité considérable, ce combustible renferme une proportion notable d'azote. Aussi ne doit-on pas être étonné de voir cette houille donner naissance à des composés ammoniacaux, lorsque, placée à l'abri de l'air, dans des appareils convenables, elle est soumise à l'action de la chaleur qui doit la transformer en coke et en gaz d'éclairage. Dans ce cas, en effet, la houille se trouve placée dans les mêmes conditions que nous avons spécifiées plus haut pour les matières animales et notamment pour les os; l'azote qu'elle contient, au lieu de se dégager à l'état de liberté, se combine avec l'hydrogène pour former de l'ammoniaque; cet alcali, rencontrant

parmi les produits mêmes de la calcination quelques composés acides, les sature et donne finalement naissance à du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque. Nous n'avons point à nous occuper ici des appareils employés pour la fabrication du gaz et dans lesquels se forment par suite les composés dont nous parlons (Voy. *Éclairage par les gaz*, ÉCL.); il nous suffira de dire qu'au sortir des cornues dans lesquelles a lieu la calcination, les gaz viennent barboter dans des barillets à moitié pleins d'eau, où ils abandonnent aisément la presque totalité de leurs composés ammoniacaux. Les liquides retirés de ces barillets, désignés sous le nom d'*eaux de condensation*, servent de matière première à la fabrication qui nous occupe.

C'est à M. Mallet que l'industrie est redevable du procédé en usage aujourd'hui pour le traitement des eaux de condensation du gaz. Appliqué dans plusieurs usines, et notamment à Paris, ce procédé fournit des résultats avantageux, et l'on ne saurait trop souhaiter de le voir se répandre et fournir en abondance à l'agriculture un adjuvant précieux.

Le principe sur lequel repose le système de M. Mallet est le même que celui dont M. Figuera tire parti pour le traitement des urines putréfiées, c'est-à-dire la distillation; l'appareil qu'il emploie est moins volumineux, disposition facile à comprendre, lorsqu'on sait que les eaux de condensation sont beaucoup plus riches que les eaux vannes. Tandis que celles-ci, en effet, fournissent, comme nous l'avons vu, de 9 à 12 kilogr. de sulfate d'ammoniaque par mètre cube, celles-là n'en fournissent pas moins de 50 kilogr. environ; de telle sorte que pour obtenir 100 kilogr. de ce sel, par exemple, 2,000 litres d'eaux de condensation suffisent, tandis que 10,000 litres d'eaux vannes sont nécessaires pour produire le même résultat.

L'appareil représenté fig. 268 se compose de trois chaudières C, C′, C″, en fonte, disposées en gradins; la première C est placée directement sur le foyer F; elle porte un tuyau en plomb T qui, partant du couvercle de la chaudière, se recourbe et pénètre jusque dans le liquide que renferme la deuxième chaudière C′; celle-ci, enchâssée dans la brique comme la première, est chauffée par la chaleur perdue du foyer F. De la chaudière C′ part un autre tuyau en plomb T′ qui pénètre dans la troisième chaudière C″, qui n'est point soumise à l'action du foyer; chacune de ces chaudières est munie d'un trou d'homme et d'un agitateur à double manivelle A, A′, A″, dont nous verrons bientôt l'usage. La chau-

dière C″ est, au moyen du tuyau T″, en communication immédiate avec un serpentin S enfermé dans un cylindre en tôle, où

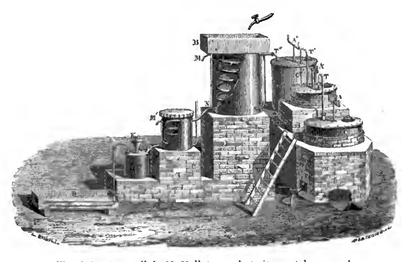


Fig. 268.—Appareil de M. Mallet pour le traitement des eaux de condensation du gaz.

circule pour s'écouler en M un courant d'eaux de condensation froides qui arrivent du bac B. Du serpentin S, les produits volatils ou condensés passent par N dans un deuxième serpentin S′, que refroidit également un courant d'eaux vannes, pénètrent de là dans un flacon en plomb P muni d'un tuyau de sûreté K, et de là enfin dans un bac peu profond en bois doublé de plomb R, et dans lequel on a préalablement ajouté de l'acide sulfurique.

La description qui précède suffit pour faire comprendre le jeu de cet appareil, dont nous indiquerons les dimensions en disant que chacune des chaudières C, C′, peut contenir 8 hectolitres de liquide. Supposons le travail en marche continue et prenons l'opération au moment où la solution placée en C, ayant perdu toute l'ammoniaque qu'elle renfermait, est devenue inutile. Au moyen du robinet placé au bas de cette chaudière et à gauche du foyer, on enlève le liquide qu'elle renferme; à sa place, on fait descendre, par un tuyau disposé à la partie inférieure, et que la figure ne peut indiquer, le liquide déjà partiellement épuisé de la cuve C′; celle-ci est remplie de même avec le liquide de la cuve C″, et dans celle-ci enfin on fait remonter, au

moyen de pompes, les eaux de condensation déjà échauffées qui ont servi à refroidir les serpentins S et S'. Dans cette cuve C'' on introduit en même temps, par le trou d'homme, une certaine quantité de chaux soigneusement éteinte et blutée. Cette quantité de chaux, calculée d'après la richesse très-variable des eaux en composés ammoniacaux, est ajoutée à chaque opération dans la chaudière C''; de telle sorte que les liquides précédents, en descendant dans les chaudières C' et C, y ont emporté une même proportion de cette substance. Il est aisé de se rendre compte de ce qui se produit alors : échauffé par le foyer sur lequel il est directement placé, le liquide de C entre en ébullition; les dernières portions de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque qu'il renferme sont décomposées par la chaux et produisent un dégagement faible de gaz ammoniac qui vient, avec la vapeur, barboter au moyen du tuyau T dans la chaudière C'; de temps en temps un ouvrier, saisissant les manivelles de l'agitateur A, met celui-ci en mouvement, afin de mélanger les substances et d'empêcher la chaux d'adhérer au fond de la chaudière. Le liquide de la chaudière C', échauffé tant par la flamme du foyer F que par la vapeur provenant de C, se comporte de la même façon que le liquide que celle-ci renferme et envoie en C'', par le tuyau T', un courant de gaz ammoniac et de vapeur. En C'', et quoique cette chaudière ne soit pas soumise à l'influence du foyer, la réaction se continue, et enfin le gaz ammoniac, mélangé avec une certaine proportion de vapeur d'eau, arrive dans le serpentin S constamment refroidi, ainsi que nous l'avons expliqué déjà par un courant d'eaux de condensation fraîches, passe dans le deuxième serpentin S' où la condensation s'achève, et de là dans le vase en plomb P faisant l'office d'un flacon de Woolf à trois tubulures; dans ce vase, on ajoute de temps en temps, par le tuyau K, une petite quantité de chaux destinée à décomposer les dernières traces de sel ammoniacal qui auraient pu résister à l'action de la chaux que renferment les chaudières C, C', C''. Ce vase est d'ailleurs vidé de temps en temps et débarrassé de l'eau qui s'y condense. Enfin, au sortir de ce vase en plomb P, les vapeurs d'ammoniaque presque pure sont dirigées par un tuyau en plomb dans le récipient à saturation R, où l'on a introduit soit de l'acide chlorhydrique, soit plus habituellement de l'acide sulfurique qui transforme l'alcali en sulfate d'ammoniaque, que l'on soumet ensuite à l'évaporation et à la cristallisation, comme nous le verrons bientôt (V).

En Angleterre, où la fabrication du gaz d'éclairage est si considérable, où l'agriculture d'ailleurs sait tirer des sels ammoniacaux un parti avantageux, le traitement des eaux de condensation du gaz a lieu sur une vaste échelle. Deux méthodes sont employées dans ce but; la première, basée sur la distillation, est la moins usitée; elle emploie des appareils de forme variable; analogues à ceux que nous venons de décrire, ou mieux encore à ceux usités pour la rectification de l'alcool; la deuxième, que le prix élevé du combustible rendrait à peu près impossible ou tout au moins difficile dans notre pays, est analogue au mode d'opérer que nous avons décrit pour le traitement des liquides fournis par la calcination des os; elle consiste à saturer directement par un acide les eaux de condensation, et à évaporer ensuite la liqueur neutre jusqu'à cristallisation. La description étendue que nous avons donnée des appareils distillatoires de MM. Figuera et Mallet nous dispense de revenir sur la première de ces méthodes; nous nous contenterons de décrire la deuxième, telle qu'elle est pratiquée sur une vaste échelle à Liverpool.

Les eaux de condensation, à leur arrivée dans l'usine, sont conduites dans un réservoir souterrain d'une capacité de 8,000 mètres cubes environ, où des pompes viennent ensuite les chercher au fur et à mesure des besoins. Au moyen de ces pompes, les eaux sont ensuite dirigées dans de grandes cuves de 100 hectolitres chacune; dans celles-ci on ajoute, lorsqu'elles renferment une quantité suffisante de liquide, une proportion d'acide chlorhydrique ou sulfurique, égale à 10 pour 100 du volume des eaux brutes. Aussitôt après l'addition de l'acide, un agitateur placé dans chaque cuve met le liquide en mouvement, de manière à le mélanger exactement. Sous cette influence, les sels ammoniacaux sont décomposés, transformés en sulfate ou chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que l'acide carbonique se dégage en entraînant de l'hydrogène sulfuré, des carbures d'hydrogène, et autres gaz à odeur infecte. En même temps, les goudrons et les autres corps insolubles, tenus mécaniquement en suspension, se déposent au fond de la cuve; au bout de trois ou quatre jours, la séparation est complète, et l'on enlève ces matières au moyen de conduits débouchant à la partie inférieure des cuves. La liqueur claire qui surnage ce dépôt est soumise à une concentration à feu nu; abandonnée ensuite à la cristallisation, elle fournit du sulfate ou du chlorhydrate d'ammoniaque suivant la nature de l'acide employé à la saturation.

## V.—CRISTALLISATION DU SULFATE D'AMMONIAQUE.

Les procédés que nous venons de décrire, offrent entre eux une similitude complète à partir du moment où la liqueur alcaline, transformée en une solution de sulfate ou de chlorhydrate d'ammoniaque, ne doit plus que subir une concentration pour fournir ces composés à l'état solide.

La concentration et la cristallisation du sulfate d'ammoniaque peuvent être conduites, soit dans des chaudières profondes en cuivre, soit dans des cuves plates en tôle ; la première méthode paraît cependant préférable en ce qu'elle permet, en employant un excès d'acide, d'obtenir une séparation plus facile du sulfate.

Voici comment elle est pratiquée dans l'usine de Bondy : Au sortir de la cuve dans laquelle a eu lieu la saturation, la solution de sulfate, qui marque 5° environ à chaud, est conduite dans deux générateurs à vapeur en cuivre absolument semblables aux générateurs en fonte que nous avons décrits pour le traitement des urines. Chacun de ces générateurs communique avec un appareil complet d'extraction, de telle sorte que la vapeur provenant de l'évaporation des solutions de sulfate est utilisée pour la production d'une nouvelle quantité d'ammoniaque, et que la concentration s'obtient sans dépense spéciale. Les solutions de sulfate ont été, d'ailleurs, préparées de telle façon qu'elles renferment un léger excès d'acide sulfurique. Après douze heures d'évaporation, la densité s'est élevée de 5 à 20 ou 24° Baumé ; on siphonne alors les liqueurs, et on les porte dans des chaudières de 500 litres chacune environ, chauffées à feu nu, dont le fond est en cuivre et la partie supérieure en plomb. Dans ces chaudières, la concentration marche rapidement; bientôt le sulfate se dépose en grains cristallins d'une pureté remarquable ; au fur et à mesure de sa production, on l'enlève au moyen de larges écumoires en plomb, et on l'abandonne à la dessiccation sur une plate-forme en fonte, chauffée par la chaleur perdue du foyer. Lorsque le liquide renfermé dans les chaudières est considérablement réduit, on l'enlève et on le porte dans des cristallisoirs en plomb, où il fournit encore un abondant dépôt de sulfate. L'eau mère est ensuite portée de nouveau aux chaudières; mais, comme par suite de l'évaporation aqueuse, la quantité d'acide a beaucoup augmenté, et ne s'élève pas à moins de 60 ou 80 grammes par litre, on sature celui-ci par l'alcali volatil, jusqu'à ce que la proportion s'en soit abaissée à 8 grammes par litre, puis on recommence l'évapora-

tion, en mélangeant le liquide, ainsi saturé d'une manière partielle, avec les solutions fournies par les générateurs.

L'autre mode d'évaporation le plus habituellement suivi est fort simple, et n'exige qu'une courte description : les eaux saturées par l'acide sulfurique sont conduites dans des chaudières plates en tôle de dimensions variables, supportées par une voûte en briques sous laquelle circule la flamme d'un foyer spécial; à mesure que la concentration avance, on sature avec de l'ammoniaque l'excès d'acide, de manière à le maintenir toujours très faible; puis, lorsque le liquide a atteint la densité de 1,25, on le dirige dans des cristallisoirs plats ou cylindriques en bois doublé de plomb. Quatre, six et même huit jours sont nécessaires, suivant la température, pour que la cristallisation soit complète. Lorsque ce résultat est atteint, on enlève l'eau mère que l'on fait retourner aux chaudières évaporatoires, après avoir saturé la plus grande partie de l'acide qu'elle renferme en excès. On place ensuite les cristaux de sulfate dans des trémies en bois, où on les laisse égoutter, et, enfin, on les sèche au moyen de la chaleur perdue des fours.

Le sulfate d'ammoniaque, obtenu par les méthodes précédentes, est, en général assez pur, et parfaitement convenable d'ailleurs pour la plupart des usages auxquels on le destine; on atteint surtout ce résultat lorsque la cristallisation a lieu en présence d'un grand excès d'acide sulfurique. Cependant il renferme encore des matières étrangères qui lui communiquent souvent une coloration rougeâtre. M. Moreau a démontré que celle-ci était due à la présence du sulfocyanure d'ammonium, et que, ce sel étant décomposable par la chaleur, il suffisait, pour purifier le sulfate, de le soumettre à une légère torréfaction.

## VI. — CRISTALLISATION ET SUBLIMATION DU SEL AMMONIAC.

Avant d'exposer les moyens dont l'industrie fait usage pour purifier le chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac, obtenu dans les opérations précédentes, nous devons un instant arrêter notre attention sur une méthode employée quelquefois pour préparer ce composé par une double décomposition entre le sulfate d'ammoniaque et le chlorure de sodium. Pour la pratiquer, on prend les eaux de sulfate produites directement, ou l'on dissout dans l'eau le sulfate cristallisé, de manière à avoir une solution marquant 20° à l'aréomètre de Baumé. Cette solu-

tion est placée dans des cuves plates, additionnée de chlorure de sodium solide, en quantité équivalente à sa richesse en sulfate, bien brassée jusqu'à dissolution complète du sel, puis abandonnée quelques heures au repos pour obtenir le dépôt des impuretés insolubles. Au contact des deux sels, une double décomposition s'accomplit, comme l'indique la formule :

$$\underbrace{SO^3,AzH^3,HO}_{\text{Sulfate d'ammoniaque.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}} = \underbrace{AzH^3,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}} + \underbrace{NaO,SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}}$$

Mais grâce à la dilution de la liqueur, le sulfate de soude et le chlorhydrate d'ammoniaque restent en solution. On siphonne alors le liquide, et on le concentre dans des chaudières plates en tôle chauffées à feu nu. Bientôt le sulfate de soude moins soluble se dépose, on l'enlève avec des écumoires en forme de dragues, on le met à égoutter dans des trémies en bois, et on le lave avec de l'eau que l'on ajoute à la solution qui se concentre dans la chaudière. Lorsque la concentration est suffisante, on coule celle-ci dans les cristallisoirs, formés de bacs en bois doublé de plomb, de 2 mètres sur 2 mètres 50 centim. et 0 mètre 40 centim. de profondeur.

Quelle que soit la méthode suivant laquelle il a été préparé, le sel ammoniac est loin d'être pur; il renferme toujours des matières goudronneuses, huileuses, qui le colorent, et dont on le débarasse ordinairement en le soumettant à la sublimation. Pour pratiquer cette opération avec succès, il est bon d'opérer sur des cristaux très-petits. Lors donc que le sel ammoniac préparé par l'une quelconque des méthodes précédentes est abandonné dans les cristallisoirs, on doit, au moyen de râbles en bois, agiter la liqueur, de manière à faire déposer le sel en petits cristaux grenus faciles à sécher et à sublimer.

Les appareils employés pour la sublimation du sel ammoniac sont ou bien de grandes chaudières hémisphériques en tôle, ou bien des pots en grès de plus petites dimensions placés sur un fourneau de galère. La figure 269 représente la première de ces dispositions.

A gauche du fourneau, sur lequel sont associées plusieurs chaudières à sublimer, se trouve l'étuve destinée à la dessiccation du sel ammoniac. C'est une capacité rectangulaire, mesurant 2 à 3 mètres de profondeur sur 1 mètre 50 centim. de largeur, placée sur un foyer dont elle est séparée par une forte plaque de fonte, et dont la porte peut être fermée au moyen d'un rideau en tôle S,

facile à faire mouvoir dans deux rainures verticales, au moyen du contre-poids P. Sur la sole de cette étuve, on introduit une couche

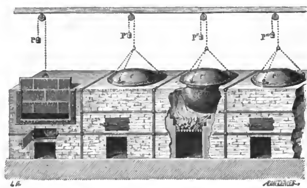


Fig. 269.—Sublimation du sel ammoniac dans les chaudières.

de 10 à 15 centim. de sel ammoniac, puis on allume dans le foyer un feu très-doux qui ne tarde pas à chasser l'eau et les acides libres dont le sel est imprégné. Lorsque ce résultat est atteint, on porte la matière grisâtre obtenue par cette dessiccation aux appareils de sublimation. Ceux-ci sont formés de chaudières hémisphériques en fonte H, extérieurement revêtues de briques, destinées à les garantir de l'action trop vive du foyer. Sur chacune d'elles s'ajuste hermétiquement un couvercle en fonte C, C′, C″, facile à enlever au moyen de poulies et de contre-poids P′, P″, P‴, et maintenu très-solidement au moyen de clavettes. Les chaudières sont chauffées par un foyer spécial dont le feu, très-vif dans les premiers moments, est ensuite considérablement diminué aussitôt que les appareils ont atteint la température convenable pour la sublimation. Elles mesurent de 1 à 3 mètres de diamètre.

Pour faire usage de ces appareils, on introduit dans chacun d'eux une quantité de sel ammoniac brut et parfaitement desséché, variable avec ses dimensions ; une chaudière de 1 mètre 80 centim. de diamètre comporte environ 800 kilogr. de charge. On allume le feu dans le foyer, et on le maintient assez vif, jusqu'à ce que la masse commence à dégager quelques vapeurs blanches ; on fait descendre alors le couvercle, on l'assujettit fortement au moyen de clavettes, puis on diminue le feu de manière à maintenir une température suffisante à la sublimation, sans

atteindre le degré auquel pourraient se volatiliser de nouveau les matières empyreumatiques dont on veut séparer le sel ammoniac. Celui-ci se sublime lentement, et vient, sous la pression de sa propre vapeur, former contre le couvercle de la chaudière une couche blanche, transparente, quasi-fondue, qui, quelquefois ne mesure pas moins de 15 cent. d'épaisseur. Lorsqu'on opère avec les appareils de grandes dimensions dont nous venons de parler, une semaine environ est nécessaire pour que l'on considère la sublimation comme terminée. On enlève alors les clavettes, on démonte le couvercle, et l'on en détache avec facilité le pain de sel ammoniac qui le recouvre intérieurement, et qu'on livre au commerce après l'avoir brisé en morceaux.

La deuxième méthode consiste, ainsi que nous l'avons dit, à opérer dans des pots en grès; elle est la plus ancienne, et celle que nous venons de décrire, réservée aux grandes exploitations, n'est employée par elles que depuis un nombre d'années peu considérable. On la pratique de la manière suivante : Dans un fourneau de galère sont disposées, sur la voûte même du foyer, deux rangées parallèles de pots en grès; chacun de ceux-ci est formé de deux parties; le pot P, proprement dit, muni d'un orifice



Fig. 270.—Sublimation du sel ammoniac dans les pots.

à la partie supérieure, et le dôme qui le recouvre. Le premier mesure environ 50 centim. de hauteur; le second 30 centim. Sur la voûte du foyer sont percés, de distance en distance, des trous qui permettent aux produits de la combustion de pénétrer en petite quantité au-dessus de cette voûte, de manière à échauffer toute la surface extérieure des pots. Aux deux tiers environ de leur hauteur, ceux-ci se trouvent enchâssés dans une plaque de fonte ou de tôle percée d'échancrures, et que l'on recouvre de sable jusqu'à la naissance du dôme.

L'opération est conduite dans ces appareils exactement de la même façon que dans les chaudières dont nous parlions tout à l'heure. Dans chaque pot, on introduit une quantité convenable de sel ammoniac brut desséché; on le recouvre d'un dôme, et quelquefois simplement d'un pot à fleur, puis on allume le foyer. Sous l'influence de la chaleur, le sel se volatilise, et vient se condenser contre la paroi supérieure du pot où il est placé ; le trou percé au milieu de cette paroi permet aux vapeurs en excès de venir se condenser dans le dôme. Lorsque, grâce à ces dispositions, la sublimation est complète, on arrête le feu, et on brise les pots pour en retirer de petites calottes de sel ammoniac transparent, de 25 à 30 centim. de diamètre.

Les appareils que nous venons de décrire sont également employés quelquefois à la production directe du sel ammoniac. Dans ce but, on y place du sulfate d'ammoniaque et du sel marin en proportions équivalentes, et l'on chauffe. Sous l'influence de la chaleur, une double décomposition se produit, et le sel ammoniac se volatilise, tandis que le sulfate de soude produit reste dans les appareils.

La marche de l'opération est identique à celle de la sublimation que nous venons de décrire.

Quelquefois, tout en opérant cette sublimation, on salit avec intention le produit, en ajoutant dans la partie inférieure du pot, et en mélange avec le sel, une certaine proportion de suie. Le sel sublimé ainsi obtenu est gris et quelquefois noir; on le prépare sous cette forme pour satisfaire le préjugé d'après lequel le sel ammoniac gris, semblable à celui que l'Égypte importait autrefois est pour l'étamage préférable au sel blanc le plus pur.

## VI. — AMMONIAQUE LIQUIDE OU ALCALI VOLATIL.

Deux méthodes sont employées concurremment aujourd'hui pour préparer l'alcali volatil ou ammoniaque liquide, c'est-à-dire la solution de gaz ammoniac dans l'eau, marquant 20 à 21° à l'aréomètre de Baumé.

La première et la moins compliquée repose sur l'action si connue que la chaux vive exerce sur les sels ammoniacaux ; c'est une simple opération de laboratoire exécutée dans un appareil de plus grandes dimensions. Dans une sorte de chaudière en fonte, de 100 à 200 litres en moyenne, on mélange rapidement, et en les ajoutant par lits alternatifs, les proportions calculées de sulfate d'ammoniaque et de chaux vive; sur la chaudière, on place

un couvercle hermétique en fonte, que l'on assujettit avec des clavettes; ce couvercle porte, en son milieu, un tube de plomb qui se rend dans une cuve renfermant de l'eau, et servant de flacon laveur, puis de là dans une deuxième cuve en plomb absolument fermée et remplie d'eau distillée. Au premier contact de la chaux et du sulfate, la réaction commence, le gaz se dégage, vient se laver dans la première cuve remplie d'eau, et de là se dissout dans l'eau distillée. Le clapotement du gaz dans les appareils indique la marche de l'opération; lorsqu'elle paraît se ralentir, on allume sous la chaudière un feu que l'on pousse peu à peu jusqu'à ce qu'elle soit entièrement terminée. La quantité de sulfate employée est calculée, d'ailleurs, de façon que l'eau renfermée dans la deuxième cuve se trouve exactement saturée par sa décomposition.

La deuxième méthode consiste à purifier et à condenser d'une manière convenable, c'est-à-dire avec le moins d'eau possible, l'ammoniaque brute fournie par la distillation des eaux du gaz ou des eaux vannes. L'appareil, construit par M. Mallet et décrit p. 276 (fig. 268), se prête très-bien à cette purification; il suffit, pour l'adapter à ce travail, de placer à la suite du vase en plomb P une série de vases semblables servant de condensateurs; cette modification est tellement simple que nous n'avons pas besoin de revenir sur la description des principaux organes de ce système.

L'appareil imaginé par M. Figuera, pour l'extraction de l'ammoniaque brute des eaux vannes, ne convient pas aussi bien à ce genre d'opération, et c'est au moyen d'un système tout différent que l'on transforme, dans l'usine de Bondy, cette ammoniaque en alcali volatil pur. Le principe sur lequel repose ce système consiste à faire parcourir au gaz, avant sa condensation, le plus de chemin possible, de manière à le débarrasser de l'eau et des autres substances condensables; on y parvient au moyen des dispositions suivantes : Le carbonate d'ammoniaque brut, dégagé à l'état de vapeurs d'un appareil semblable à ceux que nous avons décrits (générateur et cuves), arrive (fig. 271) par un tuyau en plomb T, dont le parcours n'est pas moindre de 50 mètres environ, dans une cuve en tôle C de 3 mètres de hauteur et terminée à la partie inférieure par une partie conique. La vapeur alcaline arrivant par le sommet de ce cône soulève un lait de chaux que l'on a introduit dans la cuve par le trou d'homme placé au milieu de la calotte sphérique qui la surmonte. En barbotant au contact du lait de chaux, le carbonate d'ammoniaque se décompose, forme du car-

bonate de chaux insoluble et du gaz ammoniac qui, se dégageant par le tuyau en plomb $T'$, vient barboter de la même façon dans une deuxième cuve $C'$ semblable à la première, mais de moindres dimensions. Cette cuve renferme non plus un lait de chaux, mais de l'eau ordinaire que le courant gazeux soulève, et au sein de laquelle il subit une première purification. Au-dessus de cette cuve $C'$ se trouve une petite colonne à rectifier en cuivre $C''$, semblable à celles usitées pour la rectification de l'alcool. Cette colonne, grâce à ses dispositions intérieures, sépare le gaz ammoniac de la plus grande partie de l'eau qui l'accompagne et qui retombe après sa condensation dans la cuve $C'$, tandis que le gaz s'échappant par le tuyau $T''$ arrive dans un bac de grandes dimensions, dans lequel s'opère la condensation de l'eau qui reste encore à l'état de vapeur. Ce bac, qui mesure environ 5 mètres sur 3 et dont la profondeur est à peu près de 60 centim., est rempli d'eaux vannes froides. Le tuyau $T''$ en s'infléchissant pénètre dans ce bac, et après en avoir suivi parallèlement le petit côté, sort en $a$, où il se recourbe immédiatement pour rentrer dans le réfrigérant, après avoir subi une légère inclinaison ; cette disposition en zigzag est répétée quatre fois, comme l'indiquent les courbures $a$,

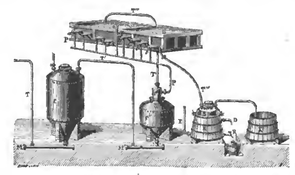


Fig. 271.—Appareil de M. Figuera pour la fabrication de l'alcali volatil.

$a'$, $a''$, $a'''$, de telle sorte que le tuyau constitue un serpentin s'enfonçant de plus en plus profondément dans l'eau. Arrivé au milieu du réfrigérant, le tuyau se redresse et vient former en O un col de cygne, pour rentrer immédiatement en $g$ et se continuer en un serpentin $b$, $b'$, $b''$, $b'''$, absolument semblable au premier. A chacun des points de courbure, de même qu'à l'endroit désigné sous le nom de col de cygne, est soudé un petit tuyau en plomb

qui vient déboucher dans un tuyau unique P. Ces tuyaux sont destinés à laisser écouler l'eau chargée d'ammoniaque et désignée sous le nom de *petites eaux* que fournit la condensation ; ces eaux rentrent ensuite dans la colonne à rectifier C″. Grâce à cette disposition, le gaz seul, débarrassé de toute l'eau qu'il avait primitivement entraînée, se dégage par le tuyau T‴, qui le conduit à l'appareil dans lequel s'opère la dissolution de l'ammoniaque, c'est-à-dire la production de l'alcali volatil. Cet appareil est formé d'une boîte en plomb B placée dans une cuve en bois K que traverse de E en D un courant d'eau froide. Dans cette boîte en plomb, on verse de l'eau distillée, qui dissout le gaz peu à peu, et lorsqu'elle en est saturée on soutire au moyen du robinet R, qui communique avec la boîte en plomb, la solution marquant 21° et constituant l'alcali volatil. De la boîte B part un tuyau en plomb qui conduit les dernières traces d'ammoniaque non condensées par l'eau distillée dans une cuve en bois doublée de plomb renfermant de l'acide sulfurique, et destinée à les utiliser à l'état de sulfate d'ammoniaque.

Lorsque l'opération est terminée, on vidange au moyen des robinets M et M′ les cuves C et C′ ; on les charge de nouveau et l'on recommence la distillation.

## VII. — SESQUICARBONATE D'AMMONIAQUE.

Le composé désigné dans le commerce de la droguerie sous le nom de *sel volatil d'Angleterre* est un sel blanc, solide, formé d'acide carbonique et d'ammoniaque en proportions variables, mais se rapprochant assez habituellement de la composition $(AzH^4O)^2,(CO^2)^3$. On obtient ce sel en décomposant à une douce chaleur le sulfate d'ammoniaque par le carbonate de chaux. Au contact de ces deux corps, une double décomposition se produit, et fournit comme résultat du chlorure de calcium fixe et du carbonate d'ammoniaque qui, se dégageant à l'état de vapeur, vient ensuite se condenser dans des appareils convenables. La réaction qui se produit alors peut être expliquée par la formule suivante :

$$\underbrace{3(AzH^4O,SO^3)}_{\text{Sulfate d'ammoniaque.}} + \underbrace{3(CaO,CO^2)}_{\text{Carbonate de chaux.}} = \underbrace{(AzH^4O)^2(CO^2)^3}_{\text{Sesquicarbonate d'ammoniaque.}} + \underbrace{AzH^4O}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{3CaCl.}_{\text{Chlorure de calcium.}}$$

La fabrication en grand de ce composé, au moyen de la réaction ci-dessus, se pratique, d'après M. Muspratt, dans l'appareil suivant : A est un fourneau en briques de 3 mètres de hauteur environ ; dans ce fourneau sont couchées horizontalement cinq

ou un plus grand nombre de cornues elliptiques en fonte C, semblables à celles dont fait usage la fabrication du gaz d'éclairage, et fermées en avant au moyen de plaques maintenues par des vis de pression. Ces cornues sont chauffées par le foyer F.



Fig. 272. — Appareils employés pour la fabrication du carbonate d'ammoniaque.

De chacune d'elles part un tuyau en plomb T qui vient déboucher dans une chambre en plomb B; des tuyaux T', placés dans le prolongement des premiers, établissent une communication entre la chambre B et une chambre B' également en plomb. On charge dans chaque cornue un mélange d'une partie et demie de carbonate de chaux pour une de sulfate d'ammoniaque, puis on élève doucement la température du foyer F. La double décomposition commence bientôt, et le carbonate d'ammoniaque, passant par les tuyaux T, vient se condenser dans la chambre B; les portions échappées à cette première condensation se rendent ensuite, au moyen des tuyaux T', dans la deuxième chambre B', où elles se déposent à l'état solide. Des portes pratiquées à l'arrière des chambres B et B' permettent d'en retirer aisément le sel qui s'y est déposé.

Ainsi préparé, le sesquicarbonate d'ammoniaque exige une purification, que l'on exécute en lui faisant subir une sublimation lente. Dans ce but, on dispose, sur le passage des gaz du foyer F, un fourneau de galère formant bain de sable. Le sel brut, retiré des chambres B et B', est placé dans des pots en fer recouverts de dômes en plomb D, D, que l'on enterre dans ce bain de sable. Sous l'influence de la chaleur douce que celui-ci conserve et qui ne doit point dépasser 60 à 65°, le sel se sublime bientôt et vient former dans les dômes en plomb une masse blanche, fibreuse et très-pure de sesquicarbonate d'ammoniaque que l'on embarille rapidement afin d'éviter sa décomposition au contact de l'air.

Quelquefois, ainsi que le pratique M. Laming, près Paris, on substitue aux cornues horizontales des cornues verticales; les

autres parties de l'appareil ne subissent pas, du reste, de modifications importantes.

## VIII. — DIFFÉRENTES MÉTHODES PROPOSÉES POUR LA FABRICATION DES SELS AMMONIACAUX.

La fabrication des sels ammoniacaux est, parmi les industries chimiques, une de celles qui ont donné et donnent chaque jour naissance au plus grand nombre de brevets et de publications. Nous ne nous arrêterons point à décrire successivement les différents systèmes; tous, en effet, pivotent autour de deux ou trois méthodes générales que nous avons décrites, et partant du même principe que celles-ci, ne constituent, la plupart du temps, que des modifications d'un faible intérêt. Quelques-uns cependant fixeront notre attention.

Parmi ceux qui remontent à l'époque où cette industrie prit naissance se présente d'abord celui que Leblanc et Dizé faisaient connaître au moment même de la découverte de la soude artificielle. Il consistait à diriger simultanément, dans des chambres en plomb, un courant d'acide chlorhydrique gazeux et les vapeurs de carbonate d'ammoniaque produites par la calcination des matières animales en vases clos, de manière à les convertir en sel ammoniac solide.

Pluvinet et Bourlier, fondateurs des deux premières usines créées en France pour la fabrication des sels ammoniacaux, employaient, pour transformer le carbonate d'ammoniaque en sulfate, une méthode, bien souvent brevetée depuis cette époque, et dont on fait encore usage dans quelques localités; elle consistait à filtrer sur des lits de plâtre la liqueur fournie par la calcination des matières animales. Au contact du sulfate de chaux, le carbonate d'ammoniaque se décomposait et donnait, d'une part, du carbonate de chaux insoluble; de l'autre, une solution de sulfate d'ammoniaque que l'on concentrait par les moyens ordinaires ou que l'on convertissait en sel ammoniac au moyen du chlorure de sodium. Une méthode du même genre, due à Payen, consistait à substituer dans cette réaction le sulfate de plomb au sulfate de chaux.

Mais c'est depuis une trentaine d'années surtout que se sont multipliés les procédés nouveaux proposés pour la fabrication des sels ammoniacaux. Au premier rang, parmi ceux-ci, se présentent les moyens conseillés par M. Laming; les uns, se rapportant au traitement des liquides fournis par la calcination des os, con-

sistent à soumettre ceux-ci à l'action d'huiles grasses susceptibles d'enlever les matières empyreumatiques et à décomposer ensuite la liqueur purifiée au moyen de chlorure de calcium, ainsi que nous l'avons déjà décrit; les autres ont surtout pour but l'extraction des composés ammoniacaux fournis par l'épuration du gaz d'éclairage. Ils reposent sur l'emploi des chlorures de fer et de manganèse seuls ou amenés à l'état d'oxydes par un mélange convenable avec la chaux, sur celui du sulfate de fer additionné de chlorure de sodium, de chlorure de magnésium mélangé d'oxyde de cuivre, etc. Sous l'influence de ces différents sels métalliques et terreux, les composés ammoniacaux volatils que renferme le gaz d'éclairage sont fixés à l'état de sulfate ou de chlorhydrate, tandis que les acides carbonique et sulfhydrique se combinent au fer ou au cuivre. Un traitement méthodique de ces matières permet d'en retirer ensuite les sels ammoniacaux.

Citons encore l'ingénieuse méthode imaginée par M. Krafft et destinée à retirer l'ammoniaque des urines; elle consiste à placer celles-ci dans des bassins plats voûtés, disposés en gradins où elles se présentent en nappe très-peu épaisse; une machine soufflante, placée à l'entrée de l'appareil, pousse sous les voûtes une grande masse d'air qui enlève mécaniquement au liquide tout le carbonate d'ammoniaque dont il est chargé. L'air, ainsi mélangé de vapeurs alcalines, se rend ensuite à la partie inférieure d'une colonne remplie de tessons de bouteilles à la partie supérieure de laquelle on introduit de l'acide sulfurique étendu, qui, filtrant sur les tessons, décompose le carbonate et le transforme en une solution de sulfate d'ammoniaque.

Une méthode récemment proposée par M. William Neath mérite encore de fixer l'attention; elle a pour but la transformation en ammoniaque des vapeurs nitreuses provenant de la réduction de l'acide nitrique. Inutile, il est vrai, pour la condensation des vapeurs nitreuses des chambres de plomb que l'on utilise complétement en les faisant absorber par l'acide sulfurique, cette méthode peut néanmoins rendre des services dans les petites usines qui fabriquent, par exemple, les acides oxalique, picrique, l'essence de Mirbane, etc., et pour lesquelles l'acide sulfurique nitreux n'aurait aucun emploi. Elle consiste à diriger ces vapeurs nitreuses en même temps que de la vapeur d'eau dans une cornue chauffée au rouge et remplie de charbon de bois. L'ammoniaque formée dans cette réaction est ensuite condensée par les moyens ordinaires.

Nous bornerons là nos citations ; il nous paraît inutile, en effet, d'insister sur les procédés qu'il nous resterait à examiner et qui ne diffèrent des précédents par aucun point essentiel.

Ajoutons seulement que l'on a souvent proposé d'extraire l'ammoniaque du guano ; mais que cette industrie serait naturellement désavantageuse, puisqu'au lieu de détruire le guano on fabrique, dès aujourd'hui, des engrais artificiels destinés à le remplacer et basés sur le mélange des sels ammoniacaux avec diverses matières organiques.

### IX.—USAGES DES SELS AMMONIACAUX.

Les emplois actuels des sels ammoniacaux sont assez multipliés ; le chlorhydrate d'ammoniaque est, depuis longtemps, l'agent indispensable pour produire l'étamage et les soudures à l'étain ; l'impression sur tissus en tire un excellent parti pour l'avivage de certaines couleurs ; la préparation des cuirs en emploie également une certaine quantité. Le sulfate d'ammoniaque sert de base à la fabrication des aluns ; la confection des engrais artificiels en consomme une assez grande proportion, et tout permet d'espérer que bientôt, grâce à son prix peu élevé, ce sel pourra jouer en agriculture le rôle important auquel il paraît naturellement appelé. L'ammoniaque caustique ou alcali volatil est employée en pharmacie et pour les usages des laboratoires ; la teinture en fait usage pour la préparation de la cochenille ammoniacale, de l'orseille, etc. Il en est de même du sesquicarbonate d'ammoniaque ou sel volatil d'Angleterre.

---

## CHAPITRE IV.—BARYTE ET SELS DE BARYTE.

---

### I.—NATURE ET ORIGINE DES COMPOSÉS BARYTIQUES EMPLOYÉS DANS L'INDUSTRIE.

On rencontre en grande abondance dans la nature deux minerais de baryte, remarquables, en général, par leur blancheur et leur pureté ; ce sont le sulfate ou spath pesant, et le carbonate ou witherite. Associés presque toujours aux minéraux métallifères, ils constituent à ceux-ci des gangues à peu près sans valeur et dont le prix ne dépasse guère ce que leur extraction a coûté.

Ces minerais, remarquables par leur abondance, leur pureté et leur prix insignifiant, employés à l'état naturel par quelques industries, ont donné lieu, depuis quelques années, à deux applications nouvelles ; d'une part l'extraction à l'état de saccharate de baryte du sucre contenu dans les mélasses ; d'une autre, l'introduction dans la peinture du sulfate de baryte artificiel pulvérulent désigné sous le nom de *blanc fixe*, en ont fait la base d'une industrie chimique fort importante déjà, et destinée à faire chaque jour de nouveaux progrès. Grâce à ces deux applications, le spath pesant que l'on rencontre dans la plupart des gisements métallifères, la witherite, dont le nord de l'Angleterre renferme des dépôts si considérables, sont entrés dans la grande industrie. En outre, la nécessité où se sont trouvés quelques fabricants de produits chimiques, et notamment M. Kulhmann, de condenser d'une manière absolue les produits acides volatils de leurs usines, a contribué à donner une vive impulsion au traitement des composés barytiques naturels, à tel point que le savant manufacturier que nous venons de citer a pu chercher, en généralisant l'emploi des produits dérivés de la baryte, à créer une industrie nouvelle ayant pour but l'extraction des acides nitrique, chlorhydrique étendus, qui servent alors de liqueurs faibles pour alimenter les appareils de condensation en augmentant le rendement, et des acides tartrique, citrique, acétique, etc. Nous n'avons point à nous occuper pour le moment de cette dernière partie des travaux de M. Kulhmann, elle est trop nouvelle encore pour qu'on puisse la considérer comme entrée définitivement dans le domaine de la pratique ; seule, la fabrication des produits employés dès à présent devra nous occuper.

Outre les emplois qu'ils reçoivent à l'état naturel, le sulfate et le carbonate de baryte servent encore, comme minerais, à fabriquer les différents sels dont l'industrie tire ensuite parti. C'est ainsi que le sulfate calciné, d'après la méthode indiquée par M. Kulhmann, avec un mélange de charbon et de chlorure de manganèse (résidus de chlore) fournit, par une élégante réaction, du chlorure de baryum, qui sert de point de départ à la fabrication d'un grand nombre d'autres sels et notamment du sulfate de baryte artificiel ou blanc fixe. Traité par des lessives alcalines concentrées, le même sel produit de la baryte hydratée, que MM. Dubrunfaut et Leplay préparent aussi en calcinant du carbonate de baryte avec du charbon, ou en décomposant du sulfure de baryum par l'oxyde de cuivre. Ce dernier composé barytique

est aussi la base de la fabrication du carbonate de baryte artificiel; en outre, MM. Dubrunfaut et Leplay en avaient d'abord conseillé l'emploi pour l'extraction du sucre des mélasses, avant que, maîtres du procédé de fabrication de la baryte caustique, ils eussent substitué cet alcali terreux au sulfure dont le travail était plus difficile. Le nitrate de baryte préparé soit par la décomposition du chlorure de baryum et du nitrate de soude, soit par la condensation, au moyen du carbonate de baryte, des vapeurs acides des chambres de plomb, doit aussi fixer notre attention.

D'autres composés, sans doute, mériteraient encore d'être examinés dans ce travail; mais ceux que nous venons de citer, le chlorure et le sulfure de baryum, le sulfate, le carbonate, l'azotate de baryte, et enfin la baryte caustique sont les seuls qu'on doive considérer comme appartenant à la fabrication en grand des produits chimiques, par suite de leur production soit directe, soit accidentelle. C'est donc de ces composés seulement que nous devons nous occuper.

## II.—CHLORURE DE BARYUM.

C'est à M. Kulhmann que l'industrie des produits chimiques doit les procédés qui permettent de fabriquer en grand le chlorure de baryum. Deux méthodes sont employées pour obtenir ce résultat : l'une, accidentelle pour ainsi dire, est basée sur l'emploi du carbonate de baryte pour absorber les vapeurs acides qui se dégagent des fours à sulfate de soude; l'autre repose sur la décomposition du sulfate de baryte en présence du charbon et du chlorure de manganèse sous l'influence d'une température élevée. Celle-ci, de beaucoup la plus importante, présente en outre l'avantage d'utiliser les résidus de la fabrication du chlore.

La première méthode, dont nous avons déjà dit quelques mots à propos de la condensation de l'acide chlorhydrique gazeux (Voy. *Acides minéraux*, ch. II, ACI.), consiste à diriger celui-ci dans une série de capacités renfermant du carbonate de baryte. L'appareil est disposé de la manière suivante : chaque four à décomposer communique avec un système d'appareils de condensation formé de cent soixante grandes touries, dont trente seulement renferment du carbonate de baryte. Les premières touries de cet appareil condensateur sont simplement chargées d'eau, d'après les méthodes ordinaires. Après s'y être dissous en grande partie, l'acide chlorhydrique arrivant dans les dernières touries y rencontre le carbonate de baryte, le décompose et forme une

solution de chlorure de baryum que l'on siphonne ou soutire à la manière ordinaire. Au sortir de ces touries, le gaz qui est alors débarrassé de la plus grande partie de l'acide qu'il renfermait, traverse une large citerne fermée d'un couvercle en bois, et munie intérieurement d'un agitateur à anges qui entretient dans cette capacité une pluie permanente d'eau tenant en suspension du carbonate de baryte en poudre fine. Là se forme encore, aux dépens des dernières traces d'acide, une certaine quantité de chlorure de baryum, et les gaz sortent enfin de cette citerne à l'état de neutralité parfaite. Les solutions de chlorure de baryum obtenues soit dans les touries, soit dans la citerne, sont réunies ensuite et concentrées pour être soumises à la cristallisation, ou bien amenées immédiatement à l'état de dilution convenable pour servir, ainsi que nous le verrons bientôt, à la fabrication du sulfate de baryte.

La deuxième méthode est basée sur une réaction analogue à celle qui a permis à Leblanc de réaliser la découverte de la soude artificielle. Elle consiste à calciner au rouge un mélange de sulfate de baryte, de chlorure de manganèse ou de fer, et de charbon. Les résidus de chlore, peu utilisés jusqu'ici, constituent un liquide précieux dont les éléments (chlorure de manganèse et chlorure de fer) se prêtent parfaitement à la réaction qui s'accomplit alors et qui peut se traduire par la formule :

$$\underbrace{BaO,SO^3}_{\text{Sulfate de baryte.}} + \underbrace{MnCl}_{\text{Chlorure de manganèse.}} + \underbrace{C^4}_{\text{Charbon.}} = \underbrace{BaCl}_{\text{Chlorure de baryum.}} + \underbrace{MnS}_{\text{Sulfure de manganèse.}} + \underbrace{(CO)^4}_{\text{Oxyde de carbone.}}$$

Les appareils employés par M. Kulhmann pour produire cette décomposition sont des fours à réverbère à deux soles séparées par un autel et tout à fait analogues à ceux que nous avons décrits sous le nom de bastringues pour la fabrication du sulfate de soude. Le travail y est conduit de la manière suivante : On commence par échauffer les parois du four au moyen du combustible placé dans le foyer; puis, lorsque celles-ci ont atteint la température du rouge, on introduit dans le compartiment le plus éloigné du foyer un mélange aussi intime que possible de sulfate de baryte naturel et de houille finement pulvérisés. Au moyen d'un conduit percé dans la voûte du four, directement au-dessus de ce compartiment, on fait écouler sur ce mélange une quantité proportionnelle de résidus de chlore dont on a préalablement saturé l'excès d'acide au moyen de carbonate de baryte naturel. On brasse le mélange aussi bien que possible, de manière à le rendre

homogène ; peu à peu l'eau qu'ont introduite les résidus de chlore s'évapore sous l'influence de la chaleur du foyer, et la masse ne tarde pas à devenir pâteuse. Lorsqu'elle a pris assez de fermeté, on la fait passer au moyen de cuillers à long manche ou d'autres outils appropriés dans le compartiment rapproché du foyer. La réaction commence alors, la masse se boursoufle et dégage de l'oxyde de carbone qui brûle avec une flamme que la baryte colore en vert. Après une heure de calcination au rouge, la décomposition est complète, et l'on défourne au moyen de râteaux en fer une pâte demi-liquide, un peu plus consistante que la soude brute, et qui, après refroidissement, forme une masse noire de chlorure de baryum et de sulfures de manganèse et de fer. Cette masse est exposée pendant quelques jours à l'action de l'air ; elle se délite, se désagrége et devient propre à être soumise au lessivage. Cette opération s'effectue dans les appareils usités pour le traitement de la soude brute ; on obtient ainsi une solution claire de chlorure de baryum marquant 24 à 25° Baumé, que l'on concentre jusqu'à cristallisation dans des chaudières plates en tôle, ou que l'on emploie immédiatement pour la précipitation du sulfate de baryte artificiel. Si la lessive, au sortir des appareils, est légèrement sulfureuse, on la corrige en ajoutant un peu de chlorure de manganèse dissous ; si, au contraire, elle renferme du manganèse en excès, on lui ajoute un peu de sulfure de baryum, de façon à l'amener, dans tous les cas, à un grand état de pureté.

Une autre méthode, conseillée il y a plusieurs années dans le même but, consistait à faire réagir par voie humide, sur les résidus de chlore le sulfure de baryum préparé en calcinant le sulfate naturel au contact du charbon. On obtenait de cette façon un précipité de sulfure de manganèse et une solution de chlorure de de baryum.

## III.—FABRICATION DU SULFURE DE BARYUM.

A peu près abandonnée aujourd'hui, cette fabrication a eu pendant quelques années une certaine importance. D'une part, en effet, M. Dubrunfaut avait conseillé l'emploi direct de ce sulfure pour l'extraction du sucre ; plus tard il l'avait proposé pour la préparation de la baryte; d'autre part, M. Kulhmann en faisait usage comme d'un intermédiaire pour arriver à la production du carbonate de baryte artificiel, et enfin MM. Rousseau frères s'étaient préoccupés de le préparer en grand en calcinant le sulfate en morceaux avec du charbon.

Voici le procédé conseillé et suivi par MM. Dubrunfaut et Leplay pour la fabrication de ce corps : on introduit dans un four à réverbère, dont le foyer est toujours très-chargé en combustible, de façon à maintenir constamment une atmosphère réductrice, un mélange de 75 parties de sulfate naturel pulvérisé et de 25 parties de charbon en poudre, puis on calcine ce mélange à une haute température. Lorsque sous l'influence réductrice du charbon, la sulfuration est terminée, on défourne la masse grise ainsi obtenue et on la fait tomber dans des étouffoirs que l'on ferme rapidement. Le monosulfure impur est ensuite porté dans des chaudières de fonte contenant de l'eau chauffée au moyen d'un barbotage de vapeur ; le sulfure, très-soluble, se dissout rapidement, et l'on en ajoute une quantité telle que la dissolution bouillante marque 40° à l'aréomètre de Baumé. On laisse alors reposer et l'on emploie cette solution bien clarifiée par décantation et même par filtration, soit pour l'extraction du sucre des mélasses, soit pour la préparation de la baryte ou de son carbonate.

## IV. — SULFATE DE BARYTE.

L'introduction de ce produit dans la peinture et la fabrication des papiers peints, qui le désignent sous le nom de *blanc fixe* pour indiquer son inaltérabilité, remonte à plusieurs années. C'est, en général, le chlorure de baryum et quelquefois seulement l'azotate de baryte qui servent à sa préparation. Du reste, dans l'un et l'autre cas, le mode de préparation est exactement le même, et consiste en une précipitation convenable, au moyen de l'acide sulfurique. Pour la réaliser dans les conditions les meilleures, M. Kulhmann conseille d'opérer de la manière suivante : la dissolution obtenue soit par le lessivage du chlorure de baryum brut, soit simplement en dissolvant le carbonate de baryte dans l'acide chlorhydrique, est amenée à la densité de 24 à 25° Baumé. On la verse dans de grandes cuves en bois doublées de plomb, puis on ajoute de l'acide sulfurique étendu par une addition d'eau jusqu'à ce qu'il ne marque plus que 30° Baumé. Aussitôt que par l'affusion de l'acide sulfurique il ne se forme plus de précipité blanc, on arrête, on brasse vivement, puis on laisse reposer. Lorsque la séparation est complète, on siphonne le liquide surnageant le sulfate de baryte et consistant en une solution d'acide chlorhydrique à 6°.

On soumet le sulfate précipité à un lavage méthodique dans la

cuve même, de façon à lui enlever les dernières traces d'acide, puis on l'introduit dans des sacs où l'eau se sépare par filtration, et le transforme en une pâte ferme que l'on presse ou que l'on essore légèrement au besoin. Quand la pâte est assez raffermie et ne renferme plus que 30 à 32 pour 100 d'eau, on l'embarille et on la livre sous cet état au commerce.

Quelquefois aussi, on moule le sulfate sous forme de pains, et on le dessèche complétement dans des sécheries; mais cette dernière coutume paraît moins avantageuse que la première, l'expérience ayant démontré que le sulfate complétement desséché ne reprenait qu'avec beaucoup de peine l'état de division nécessaire pour la plupart de ses emplois, et qu'il possède au moment de sa précipitation.

M. Pelouze a récemment fait connaître un artifice élégant qui permet de préparer une quantité considérable de blanc fixe, en n'employant qu'une proportion très-restreinte d'acide chlorhydrique : Dans ce but, on recouvre le carbonate de baryte naturel de la quantité d'acide sulfurique étendu nécessaire pour le transformer en sulfate ; puis, à cet acide étendu, on ajoute 3 à 4 centièmes d'acide chlorhydrique, et l'on maintient le tout à une douce ébullition. La réaction commence immédiatement ; l'acide chlorhydrique décompose une certaine quantité de carbonate de baryte et forme une proportion équivalente de chlorure de baryum. Mais ce sel, aussitôt sa formation, est à son tour décomposé par l'acide sulfurique, et tandis que celui-ci le transforme en sulfate de baryte qui se précipite, les 3 ou 4 centièmes d'acide chlorhydrique se trouvent régénérés, et réagissent sur une nouvelle proportion de carbonate de baryte, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Celle-ci est, d'ailleurs, assez rapide, et les morceaux de carbonate naturel, si gros qu'ils soient, ne tardent pas à s'attaquer et à disparaître en se changeant complétement en sulfate de baryte insoluble et très-divisé.

Ajoutons, en terminant, que la précipitation du blanc fixe, quelle que soit la méthode employée, doit toujours être faite avec de l'acide sulfurique étendu; sans cette précaution, le produit aurait un aspect cristallin, et ne posséderait pas un état de division suffisant.

## V.—CARBONATE DE BARYTE.

La préparation de la baryte caustique pour le traitement des mélasses par l'ingénieux procédé de MM. Dubrunfaut et Leplay,

peut être faite au moyen du carbonate de baryte naturel ; mais le carbonate artificiel offre pour ce travail une telle supériorité que, pendant longtemps, certaines usines ont fabriqué ce produit d'une manière spéciale.

La méthode suivie à cette époque était, d'ailleurs, fort simple, et nous n'en dirons que quelques mots : Après avoir transformé, comme nous l'avons dit plus haut (III), le sulfate de baryte en sulfure de baryum, avoir lessivé le produit et amené la solution à une densité de 25 à 30°, on la faisait traverser, par un courant d'acide carbonique, au moyen de tubes en plomb percés de trous. Ce gaz était obtenu en brûlant du coke dans un cylindre de fonte intérieurement revêtu de briques, et à travers lequel l'air était dirigé sous une certaine pression au moyen de pompes foulantes. La masse, agitée naturellement par le courant de gaz, se décomposait à son contact ; le sulfure dissous se transformait en carbonate de baryte insoluble, et en acide sulfhydrique qui se dégageait. Lorsque la précipitation était complète, on laissait déposer la poudre blanche de carbonate, on la lessivait méthodiquement ; puis, après l'avoir placée dans des sacs, on la séchait d'abord par essorage, puis par exposition dans des étuves chauffées. Quant au gaz acide sulfhydrique, après avoir cherché à en tirer parti en le brûlant, et introduisant dans les chambres de plomb l'acide sulfureux formé, on avait renoncé à l'utiliser par suite des dangers que présentait sa combustion ; dangers dus surtout à ce que, renfermant quelquefois une certaine quantité d'air mélangé, il pouvait donner lieu à de violentes explosions.

## VI.—AZOTATE DE BARYTE.

Deux méthodes peuvent être employées pour la fabrication de ce composé ; la première, que la description faite à propos du chlorure de baryum (page 293) nous dispense de reproduire ici, consiste à diriger les vapeurs sortant des chambres de plomb dans un appareil de condensation identique à celui dont nous avons parlé ; la seconde, basée sur une réaction essentiellement différente, fixera seule notre attention. On la pratique de la manière suivante : Dans une cuve plate en tôle, on dissout de l'azotate de soude en quantité telle que l'eau en soit saturée à l'ébullition, puis, on ajoute dans cette dissolution bouillante une quantité de chlorure de baryum équivalente à la proportion d'azotate de soude que renferme la liqueur. Immédiatement une double décomposition se produit comme l'indique la formule :

$$\underbrace{NaO,AzO^5}_{\text{Azotate de soude.}} + \underbrace{BaCl}_{\text{Chlorure de baryum.}} = \underbrace{BaO,AzO^5}_{\text{Azotate de baryte.}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Chlorure de sodium.}}$$

Lorsque cette double décomposition est complète, on laisse refroidir et on obtient, par une première cristallisation, les quatre cinquièmes de l'azotate de baryte équivalant à l'azotate de soude employé. Les eaux mères sont alors séparées des cristaux, concentrées, et fournissent une nouvelle quantité d'azotate de baryte. Enfin, les dernières eaux mères qui pourraient fournir du chlorure de sodium en même temps que de l'azotate de baryte sont décomposées par l'acide sulfurique, et fournissent toute la baryte à l'état de sulfate insoluble.

La décomposition de l'azotate de baryte par l'acide sulfurique, fournit de l'acide azotique à 10 ou 11°, qui peut être ou bien concentré à l'air libre jusqu'à 24 ou 25°, ou bien employé immédiatement dans les appareils à condensation de l'acide azotique.

## VII.—BARYTE CAUSTIQUE.

Plusieurs méthodes peuvent être mises en pratique pour la fabrication de cet intéressant produit, mais une seule d'entre elles a jusqu'ici donné lieu à une véritable exploitation industrielle; c'est celle que MM. Dubrunfaut et Leplay ont fait connaître en 1850. Elle est basée sur la transformation du carbonate de baryte à la température rouge vif, et en présence d'un excès de charbon, en baryte et oxyde de carbone. Pour la mettre en pratique, on mélange intimement du carbonate de baryte naturel ou mieux artificiel avec 10 à 20 pour 100 de charbon de bois ou de coke en poudre, et 20 à 30 pour 100 de houille fine, soit en moyenne 45 de charbon pour 100 de carbonate. Le mélange bien pulvérisé est introduit dans des fours à réverbère et à sole creuse, et chauffé au moyen de houille disposée sur un foyer séparé. La houille que renferme le mélange distille d'abord; puis la température, continuant à s'élever, le carbonate de baryte ne tarde pas à se décomposer; dix à douze heures sont nécessaires pour que la réaction soit complète. Elle exige, d'ailleurs, beaucoup de précautions; dès qu'elle est franchement en train, il faut maintenir soigneusement dans le four une atmosphère réductrice, et pour cela, couvrir abondamment de charbon la grille du foyer, ouvrir rarement la porte, fermer partiellement le registre de la cheminée, en un mot, éviter autant que possible la présence de l'air

en excès dans l'enceinte. Si, malgré ces précautions, on voyait la matière blanchir en quelque point, ce qui indiquerait une combustion, il faudrait ajouter de ce côté un excès de charbon. Lorsque la réaction est terminée, on défourne rapidement la masse que l'on fait tomber dans de grands étouffoirs en tôle; ceux-ci remplis, on recouvre leur surface de charbon, puis on les ferme hermétiquement. Quand la matière est refroidie, on la tire des étouffoirs, et on la porte dans des chaudières en tôle remplies d'eau chauffée par un serpentin de vapeur. Dans ces circonstances, la baryte se dissout; on laisse reposer pour obtenir la séparation des matières insolubles, et l'on emploie directement pour l'extraction du sucre la lessive alcalino-terreuse obtenue par cette opération. Le degré de concentration de celle-ci varie, d'ailleurs, suivant les quantités de matière brute soumise à la dissolution, et dépend de la richesse en sucre des mélasses sur lesquelles on veut la faire réagir.

MM. Dubrunfant et Leplay ont également conseillé une autre méthode pour la transformation du sulfate de baryte en baryte caustique. Elle consiste à réduire le sulfate à l'état de sulfure de baryum, comme il a été dit plus haut, et à mettre les lessives sulfureuses en contact avec de l'oxyde de cuivre soit à froid, soit à chaud. En maintenant dans le mélange une agitation constante, on voit bientôt l'oxyde se transformer en sulfure insoluble, tandis que le sulfure alcalino-terreux se change en baryte. Quant à l'oxyde de cuivre, il est ensuite calciné et fournit par cette opération une nouvelle quantité d'oxyde qui peut, de suite, rentrer en traitement.

De son côté, M. Kulhmann a proposé de traiter le chlorure de baryum en solutions concentrées par une lessive de soude concentrée également. Une double décomposition se produit alors, l'hydrate de baryte se précipite en cristaux feuilletés que l'on peut aisément recueillir et dessécher par la compression.

Enfin, les chimistes savent que lorsqu'on chauffe au rouge de l'azotate de baryte, il se décompose et fournit de la baryte caustique et anhydre, en même temps qu'il se dégage de l'acide hypoazotique et de l'oxygène. La fabrication économique de l'azotate de baryte, par le procédé que nous avons décrit, permettrait sans doute d'appliquer aujourd'hui cette réaction, si la baryte amenée à cet état devenait susceptible de quelque emploi dans les arts. L'acide hypoazotique et l'oxygène trouveraient du reste immédiatement leur utilisation dans les chambres de plomb.

## VIII.—USAGES DES COMPOSÉS BARYTIQUES.

Parmi les composés que nous venons d'étudier, les uns comme le chlorure de baryum, le carbonate de baryte et même le sulfure de baryum, ne sont le plus souvent que des intermédiaires conduisant à la production d'autres composés barytiques. Quelquefois, cependant, ces corps sont employés directement; c'est ainsi que le sulfure a pu être employé par M. Dubrunfant pour la transformation, en saccharate insoluble, du sucre cristallisable que renferment les mélasses; c'est ainsi que l'emploi du chlorure a été conseillé, en 1841 par M. Kulhmann, pour empêcher les incrustations des chaudières où l'on évapore soit de l'eau de mer, soit des eaux séléniteuses.

Les autres composés ont des usages plus directs : le sulfate, employé depuis quelques années dans la peinture à l'huile et la fabrication des papiers de tenture, a été conseillé d'une manière toute spéciale par M. Kulhmann, pour la peinture à la détrempe et la peinture siliceuse. L'azotate de baryte est un sel précieux pour la confection des artifices colorés; le chimiste en tire dans son laboratoire un grand parti; enfin, la baryte caustique, utilisée déjà sur une grande échelle pour l'extraction du sucre des mélasses, opération pour laquelle elle a remplacé avantageusement le sulfure, peut devenir, dans un avenir plus ou moins éloigné, un produit de première importance, soit pour l'extraction de l'oxygène atmosphérique, par la méthode de M. Boussingault, soit pour la production des cyanures et de l'ammoniaque au moyen de l'azote atmosphérique, d'après les procédés de MM. Margueritte et de Sourdeval.

AIMÉ GIRARD.

# ALCALIS VÉGÉTAUX

## I.—NATURE ET ORIGINE DES ALCALIS VÉGÉTAUX.

### DÉFINITION CHIMIQUE.

On désigne sous le nom d'alcalis végétaux toute une classe de produits retirés du règne organique ou préparés artificiellement, et dans lesquels l'azote entre comme élément essentiel. Ces produits ont en général pour caractère de ramener au bleu le papier de tournesol rougi par un acide, de verdir le sirop de violettes, de se combiner avec les acides et de former avec eux des sels qui ne sauraient exister sans retenir les éléments de l'eau, de présenter un second trait de ressemblance avec l'ammoniaque, en formant avec le chlorure de platine des composés doubles insolubles; de se rattacher enfin à ce dernier corps par l'ensemble de leurs réactions. Les alcalis végétaux sont précipités de leurs solutions par les acides phospho-molybdique et phospho-antimonique.

### HISTORIQUE.

En 1803, Derosne trouva dans l'opium une substance cristalline, la narcotine, donée de caractères alcalins. L'année suivante, Seguin en France, Sertuerner en Allemagne, découvrirent simultanément dans le même produit une autre matière cristalline, la morphine; mais ils attribuèrent les propriétés alcalines qu'ils reconnurent aussi à cette seconde substance à l'ammoniaque employée dans la préparation. Ce fut seulement en 1816 que Sertuerner revint sur ce sujet, et considéra la morphine comme ne devant qu'à elle-même ses propriétés alcalines, comme étant par conséquent un véritable alcali d'origine végétale. La découverte de Sertuerner fut un trait de lumière pour les chimistes, et leur ouvrit une voie féconde de recherches. Pelletier et Caventou l'y suivirent les premiers et découvrirent la quinine. Ils imprimèrent par là une vive impulsion à l'étude chimique de toutes les substances employées en thérapeutique, étude qui eut pour résultat la découverte de nombreux alcaloïdes.

A la recherche de nouveaux alcaloïdes, qui préoccupa d'abord exclusivement les chimistes, succéda l'examen de leur constitution. Robiquet les considéra comme formés par l'union d'une matière organique avec l'ammoniaque : cette opinion était toute théorique et ne reposait sur aucun autre fait que la présence de l'azote. D'autres chimistes, à la tête desquels nous devons citer MM. Dumas et Pelletier, et plus tard M. Liebig et M. Regnault, déterminèrent la proportion de cet élément dans les alcalis végétaux, et constatèrent qu'ils en contiennent tantôt un seul équivalent et tantôt deux. Cette différence dans la proportion d'azote devenait un sujet de controverse au lieu d'être un moyen de résoudre la question. Si elle n'a pas été complètement éclaircie depuis par la découverte d'alcaloïdes artificiels, celle-ci permet du moins d'espérer que le jour est prochain où non-seulement on parviendra à se rendre compte de la véritable nature des alcalis végétaux naturels, mais où l'on saura encore les produire artificiellement dans nos laboratoires.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET MÉTHODE GÉNÉRALE D'EXTRACTION.

Les alcaloïdes sont ordinairement solides et cristallisables, quelquefois liquides et alors volatils. Solides, ils sont incolores, inodores, plus denses que l'eau ; rarement volatils, ils se décomposent le plus souvent sous l'influence de la chaleur, en donnant naissance à des produits ammoniacaux.

Ils sont inaltérables à l'air sec ou humide ; peu ou point solubles dans l'eau en général, ils sont plus souvent solubles dans l'éther ; mais leur meilleur dissolvant est l'alcool : ils s'y dissolvent en plus grande proportion à chaud qu'à froid, et se déposent en cristaux par le refroidissement.

Le mode de préparation des alcaloïdes peut se réduire à trois méthodes générales, suivant qu'ils sont fixes ou volatils, et, dans le premier cas, suivant qu'ils sont insolubles ou solubles dans l'eau.

Lorsque les bases sont insolubles dans l'eau, on les ramène à l'état de chlorhydrates ou de sulfates, en traitant les substances desquelles on se propose de les extraire par de l'eau acidulée par les acides chlorhydrique ou sulfurique. On précipite ensuite les solutions par la chaux, le carbonate de soude ou l'ammoniaque. Nous décrirons ces procédés avec plus de détails, en traitant de la préparation de la quinine et de la morphine.

Lorsque les bases sont solubles dans l'eau, on utilise la propriété

que possède le tannin de former des composés fort peu solubles dans ce liquide avec la plupart des alcalis végétaux. On neutralise les liqueurs acides contenant l'extrait végétal, on précipite par une solution concentrée de noix de galle ; on lave à l'eau froide le précipité recueilli sur un linge, on l'exprime, puis on le mêle intimement soit avec de la chaux éteinte, soit avec de la litharge en poudre très-fine. On dessèche le mélange au bain-marie ou à l'étuve ; on l'épuise par l'alcool ou l'éther bouillants; on distille les liqueurs obtenues, de manière à obtenir une solution très-concentrée qu'on abandonne à elle-même. On voit se déposer, au bout d'un temps plus ou moins long, des cristaux d'alcali végétal.

On peut aussi séparer l'alcali végétal de ses solutions aqueuses en les traitant par la potasse caustique et en les agitant avec de l'éther ou du chloroforme, qui abandonnent par l'évaporation le principe dissous.

Quant à l'extraction des bases volatiles, elle a lieu par une méthode que nous ne pourrons mieux décrire qu'en exposant la marche à suivre pour la préparation de la plus importante d'entre elles, la nicotine, ou alcali des tabacs.

On traite les feuilles de tabac par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ou sulfurique; on évapore la liqueur obtenue jusqu'à consistance sirupeuse ; on y ajoute de la chaux ou une solution de potasse caustique, et l'on distille le mélange. Le produit est soumis à une nouvelle distillation dans un courant de gaz hydrogène, et on recueille le liquide qui passe de 200 à 250° et qui n'est autre chose que de la nicotine encore un peu colorée ; elle peut être obtenue entièrement pure par une dernière distillation dans un courant de gaz hydrogène.

Un autre procédé consiste dans le traitement de l'extrait de feuilles de tabac par le double de son volume d'alcool à 36°. Il se forme deux couches de liquide ; la couche supérieure contient la nicotine ; on chasse l'alcool par la distillation, et on ajoute au résidu de la potasse caustique. On agite ensuite avec de l'éther qui entraîne toute la nicotine. Deux procédés permettent de la séparer de sa solution éthérée.

On peut chasser l'éther par distillation ; la nicotine hydratée et colorée qui reste comme résidu est purifiée par distillation dans un courant d'hydrogène, avec la précaution de séparer les produits de la distillation qui passent à une température inférieure à 200°.

On peut aussi ajouter de l'acide oxalique à la solution éthérée ; la nicotine s'en sépare alors sous forme d'une matière huileuse qu'on distille avec une solution concentrée de potasse. Le produit redistillé donne encore de la nicotine parfaitement pure.

## II.—ALCALIS DE L'OPIUM.

La morphine et la codéine comptent parmi les alcalis végétaux fixes et insolubles dans l'eau , qui sont l'objet d'une fabrication en grand. Ils sont extraits l'un et l'autre de l'opium.

### CHOIX DE L'OPIUM ET SON ANALYSE.

La première question qui doit préoccuper le fabricant est le choix de l'opium qu'il doit employer dans cette fabrication. Ce choix a une importance d'autant plus grande que la richesse de l'opium varie dans des proportions considérables. Il y a tout lieu de penser que la cause de ces variations est tout à fait indépendante du climat sous lequel a été obtenu ce produit. Elles résultent de l'état plus ou moins avancé de maturité de la capsule du pavot au moment de la récolte, de la variété de pavot cultivée. Plus la capsule est verte, plus le suc laiteux qui s'écoule des incisions qu'on y pratique est riche en morphine. La morphine décroît au fur et à mesure que le fruit mûrit.

Il existe de nombreuses variétés du pavot somnifère. Le pavot somnifère blanc à graines blanches, qui produit les grosses capsules de pavot employées en pharmacie, est la variété qui donne l'opium le moins riche en morphine : il en contient environ 5 ou 6 pour 100. C'est cette variété qui paraît être cultivée exclusivement en Égypte ; aussi l'opium qui nous arrive de cette contrée passe-t-il avec juste raison comme étant celui qui rend le moins d'alcaloïde, et qui, par suite, est le moins avantageux pour la fabrication de ce produit.

Le pavot pourpre à graines noires, et diverses variétés qui s'en rapprochent beaucoup. mais dont les graines se distinguent par des nuances variées tantôt jaunes, tantôt brunes, tantôt noires, donnent un opium plus riche que celui fourni par le pavot blanc. Cette richesse est de 10 à 12 pour 100. C'est de ces diverses variétés que l'on retire l'opium recueilli en Turquie et connu dans le commerce sous les noms d'opium de Smyrne et de Constantinople.

Enfin l'œillette, que l'on cultive dans le Nord pour la graine, est la variété qui donne l'opium le plus riche en morphine : le rendement est de 18 pour 100 au moins.

Il est pourtant esseutiel de remarquer que les variétés qui donnent l'opium le moins riche sont aussi celles qui en reudent la plus grande quantité sur une même surface. Ainsi le pavot blanc rend plus que le pavot pourpre, le pavot pourpre plus que le pavot œillette.

Enfin il est une dernière circonstance qui influence la richesse de l'opium en morphine, c'est l'époque à laquelle a eu lieu le semis. Les semis faits avant l'hiver donnent des opiums plus riches que les semis faits au printemps.

La production de l'opium peut devenir une annexe utile de la production de la graine de pavot destinée à la fabrication de l'huile, les frais de récolte de ce produit ne devant pas dépasser de 9 à 15 francs par kilogr. avec des ouvrières bien exercées.

Les causes de variation que nous venons d'énumérer dans la richesse en morphine des opiums, ne sauraient se manifester par les caractères physiques du produit : c'est uniquement par l'analyse qu'on peut apprécier son rendement. Le procédé de M. Guillermoud est encore le meilleur pour reconnaitre le titre d'un opium.

On prend 15 grammes d'opium, que l'on délaye dans 60 grammes d'alcool à 21°. Après vingt-quatre heures de macération, on filtre le liquide et on reprend le marc par 40 grammes d'alcool. On réunit le produit de la secoude solution à la première, et on ajoute quatre grammes d'ammoniaque. On abandonne la liqueur à elle-même pendant vingt-quatre heures; et, au bout de ce temps, ou jette les cristaux obtenus sur un filtre. On les lave avec une petite quantité d'alcool au même degré que celui déjà employé, et on les fait sécher à l'étuve.

Il s'agit alors de séparer la narcotine de la morphine. Lorsque les deux alcaloïdes se sont déposés, l'un et l'autre dans un état de cristallisation parfaite, comme cela arrive surtout pour les opiums de Perse, il est très-facile d'isoler la morphine de la narcotine par de simples lavages dans un verre à expériences. Les cristaux de morphine se précipitent au foud du vase, et l'eau entraine la narcotine que sa légèreté y tient en suspension. Mais il arrive souvent que le précipité obtenu est en partie pulvérulent; l'eau pourrait dans ce cas entrainer en même temps de la morphine et de la narcotine ; il est alors préférable de recourir soit à des lavages à l'éther qui laissent la morphine insoluble, soit à une solution de potasse qui la dissout. Dans le premier cas, on obtieut son poids directement; dans le second, c'est en déduisant le poids de la narcotine restée insoluble du poids du mélange des deux alcaloïdes.

Mais comme les lavages à l'éther doivent être très-multipliés, il est préférable de recourir à la potasse : on emploie 4 à 5 décigrammes d'alcali caustique par gramme de précipité alcalin. Ce moyen de dosage donne assez exactement la richesse en morphine des opiums sur lesquels on opère.

Les opiums auxquels on doit donner la préférence, pour la préparation de la morphine, sont les opiums de Smyrne ou de Constantinople, après s'être assuré préalablement de leur rendement.

Les opiums de Perse sont quelquefois assez riches en morphine. Cependant l'origine des opiums ne suffit pas pour motiver leur préférence, tant la falsification de ce produit se généralise sur tous les marchés.

Quant au rendement, il varie suivant la qualité du produit que fournit le commerce ; on a constaté des variations comprises entre 4 et 15 pour 100.

### EXTRACTION DE LA MORPHINE ET DE LA CODÉINE.

De nombreux procédés ont été proposés pour obtenir la morphine. Lorsqu'on veut obtenir en même temps la codéine, on a recours au procédé de Grégory. On met l'opium en macération dans 3 fois son poids d'eau, après l'avoir convenablement divisé. Après vingt-quatre heures de contact, on passe le liquide, et on procède à un nouveau traitement, que l'on répète trois ou quatre fois. On réunit et on évapore toutes les liqueurs obtenues, jusqu'à ce qu'elles aient atteint une consistance sirupeuse ; on y verse alors de l'eau froide ; on laisse déposer et l'on décante, pour séparer la matière résineuse qui s'est précipitée ; on verse ensuite dans le liquide clair et bouillant une solution de 125 grammes de chlorure de calcium par kilogramme d'opium. Il faut s'attacher avec le plus grand soin à employer du chlorure de calcium bien exempt de fer. La couleur rouge intense développée par la combinaison du fer avec l'acide méconique rendrait la décoloration du sel de morphine très-longue et très-difficile.

On abandonne les liqueurs additionnées de chlorure de calcium à elles-mêmes ; après un refroidissement complet, on les décante de nouveau pour séparer le méconate de chaux, et on les évapore en consistance telle que l'aréomètre marque 24 à 25° ; on les verse dans des vases convenables, et on les laisse cristalliser dans un endroit frais, pendant quelques jours. Souvent, au bout de vingt-quatre heures, la cristallisation est complète. On soumet à la presse le chlorhydrate de morphine et de codéine, pour le débar-

rasser des eaux mères ; on le redissout dans l'eau et on le traite par le noir animal lavé à l'acide chlorhydrique ; on fait cristalliser de nouveau.

Le chlorhydrate de morphine et de codéine obtenu tout à fait blanc est redissous dans l'eau, et précipité par l'ammoniaque. Si l'on ajoute l'ammoniaque par doses fractionnées, de manière à ne précipiter la première fois que la moitié ou les deux tiers de la morphine, et que la précipitation des dernières portions ait lieu dans le liquide bouillant, l'alcaloïde se sépare à l'état cristallisé. Si l'on dissout le sel dans l'alcool, la totalité de la morphine se précipite à l'état de cristaux, différant toutefois de ceux qui se forment dans l'eau.

Les eaux mères et les eaux de lavage de la morphine sont évaporées ensuite. Suffisamment concentrées, elles laissent déposer des cristaux mamelonnés de chlorhydrate de codéine. On renouvelle la cristallisation des eaux mères jusqu'à ce qu'elles ne contiennent plus que du chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel obtenu est toujours un peu coloré. On le traite par le noir, et on précipite la dissolution chaude par la potasse caustique. La codéine se dépose d'abord sous forme d'une matière huileuse, qui ne tarde pas à se prendre en une masse blanche que l'on dissout dans l'alcool. La solution abandonnée à elle-même laisse déposer, au bout d'un temps assez long, de très-beaux cristaux de codéine.

Dans le procédé anciennement employé, on précipitait les solutions aqueuses par l'ammoniaque, puis on traitait le précipité par l'alcool faible pour enlever les matières colorantes, et on le reprenait par un acide pour le décolorer par le noir et précipiter ensuite de nouveau la morphine. Ce procédé donnait de la morphine mélangée de narcotine, que l'on pouvait séparer en faisant cristalliser le chlorhydrate, et séparant les eaux mères chargées de cet alcaloïde.

Un autre procédé permet d'obtenir la morphine séparée de la narcotine. Il consiste à utiliser la propriété de la morphine d'être soluble dans un excès d'eau de chaux, et d'en être précipitée par le sel ammoniac. On traite dans ce cas les solutions aqueuses d'opium concentrées par la chaux (pour 4 parties opium, 1 partie de chaux vive, 6 à 8 d'eau). Après avoir fait bouillir quelques instants, on jette les liqueurs sur une toile ; on reprend le marc insoluble à deux ou trois reprises par l'eau bouillante ; on réunit les liqueurs, on les concentre à une douce chaleur, on les filtre, et on verse une solution de 60 grammes de sel ammoniac par kilogr. d'opium. La morphine se dépose en petits cristaux que l'on redissout dans l'acide chlorhydrique pour la décolorer par le noir animal.

CARACTÈRES CHIMIQUES DE LA MORPHINE ET DE LA CODÉINE.

La morphine cristallise en prismes incolores, transparents, appartenant au système rhomboédrique. Elle est peu soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante en dissout $\frac{1}{500}$. Elle est soluble dans 40 parties d'alcool absolu froid et 30 parties d'alcool bouillant ; 20 parties d'alcool froid à 82°, et 13 parties du même liquide bouillant. Elle est insoluble dans l'éther et les huiles essentielles. Elle est très-soluble dans les solutions de potasse et de chaux. Elle dévie beaucoup à gauche le plan de polarisation de la lumière. Ses cristaux fondent en perdant 2 atomes d'eau de cristallisation. Elle réduit l'acide iodique en dissolution et colore le liquide en brun; elle colore en bleu foncé les solutions concentrées et peu acides de sels ferriques. L'acide nitrique concentré colore la morphine en rouge.

Les sels de morphine les plus usités sont l'acétate, le chlorhydrate et le sulfate. On obtient l'acétate en mêlant intimement 2 parties de morphine en poudre avec une partie d'acide acétique à 8 ou 10°. Le sel se prend en une masse blanche, qui peut être pulvérisée quelques heures après.

Pour préparer le sulfate ou le chlorhydrate, on sature la morphine délayée dans l'eau bouillante par les acides chlorhydrique et sulfurique, et la solution cristallise très-faiblement ; elle doit être concentrée. On laisse dessécher les sels dans les vases mêmes où ils ont cristallisé.

La codéine peut être obtenue à l'état de cristaux hydratés contenant 2 atomes d'eau de cristallisation, et appartenant au système rhomboédrique, dans l'eau et l'alcool ; dans l'éther, les cristaux se présentent à l'état d'octaèdres, à base rectangulaire avec une troncature très-développée parallèlement à la base.

La codéine est beaucoup plus soluble dans l'eau que la morphine. L'alcool et l'éther la dissolvent facilement. La solution alcoolique dévie beaucoup à gauche le plan de polarisation de la lumière.

La codéine est une base énergique, elle se distingue de la morphine par la forme cristalline ; de plus, elle n'exerce aucune action sur l'acide iodique, sur les sels ferriques ; les solutions étendues précipitent la solution de noix de galle, réaction qui n'a pas lieu avec les solutions étendues de morphine.

## III.—ALCALIS DES QUINQUINAS.

### CHOIX DU QUINQUINA ET SON ANALYSE.

La fabrication de la quinine et celle du sulfate de cette base ont acquis une importance et un développement considérables. Le quinquina jaune ou quinquina Calisaya plat, sans épiderme, est le quinquina qui a été exclusivement employé dans le principe pour la préparation du sulfate de quinine ; et cette préférence était parfaitement justifiée par un rendement de 32 grammes de sulfate de quinine par kilogramme. L'élévation du prix de cette écorce , résultat non-seulement de la consommation toujours croissante du sel fébrifuge qu'elle fournit, mais encore du monopole de l'exploitation des forêts concédée par le gouvernement de la république de Bolivie, a fait rechercher si les autres espèces du même genre que l'on trouve le long de la chaîne des Andes, sur une étendue de près de sept cents lieues, ne donneraient pas des écorces contenant de la quinine et que l'on pourrait utiliser pour la fabrication. Les recherches faites dans cette direction ont donné d'heureux résultats. Voici quel est, d'après la *Quinologie* de MM. Bouchardat et Delondre , le rendement des différentes espèces dont les écorces ont été récoltées dans la chaîne des Andes. Pour une même espèce, l'écorce du tronc est toujours plus riche que l'écorce des branches.

| VARIÉTÉS DE QUINQUINAS. | SULFATE DE QUININE. Grammes par kil. d'écorce. | SULFATE DE CINCHONINE. Grammes par kil. d'écorce. |
|---|---|---|
| Quinquina Calisaya (Bolivie), plat, sans épiderme (tronc) | 30 à 32 | 6 à 8 |
| Quinquina Calisaya, roulé, avec épiderme (branches) | 15 à 20 | 8 à 10 |
| Quinquina Carabaya (Pérou), plat, sans épiderme (tronc) | 15 à 18 | 4 à 5 |
| Quinquina Carabaya (Pérou), roulé, avec épiderme (branches) | 8 à 10 | 5 à 6 |
| Quinquina rouge de Cuzco (Pérou), plat, sans épiderme (tronc) | 4 | 12 |
| Quinquina rouge de Cuzco (Pérou), roulé, avec épiderme (branches) | » | 6 à 8 |
| Quinquina Luanuco (Pérou), plat, sans épiderme (tronc) | 6 | 8 |
| Quinquina Luanuco (Pérou), roulé, avec épiderme (branches) | 2 | 8 à 10 |
| Quinquina de Jaen (Pérou), roulé, avec épiderme (branches) | 10 | 4 |

| VARIÉTÉS DE QUINQUINAS. (Suite.) | SULFATE DE QUININE. Grammes par kil. d'écorce. | SULFATE DE CINCHONINE. Grammes par kil. d'écorce. |
|---|---|---|
| Quinquina rouge vif (Équateur), plat, sans épiderme (tronc) | 20 à 25 | 10 à 12 |
| Quinquina rouge pâle (Équateur), roulé, avec épiderme (branches) | 15 à 18 | 5 à 6 |
| Quinquina de Loxa (Équateur) gris fin, Condaminca (branches) | 8 | 6 |
| — gris fin, Négrilla (branches) | 2 | 10 |
| Quinquina jaune Guayaquil (Équateur) / Quinquinas de la Nouvelle-Grenade | 4 | 30 |
| Quinquina jaune orangé, roulé | 18 | 4 à 5 |
| Quinquina Calisaya de Santa Fé de Bogota | 30 à 32 | 3 à 4 |
| Quinquina Pitayo | 20 à 25 | 10 à 12 |
| Quinquina Carthagène, ligneux | 20 | |
| Quinquina jaune orangé Mutis | 15 à 16 | 8 à 10 |
| Quinquina rouge Mutis | 12 à 14 | 6 à 7 |
| Quinquina jaune Mutis | 12 à 14 | 6 à 7 |
| Quinquina rosé | 18 | 4 |
| Quinquina Maracaïbo | 3 à 4 | 10 |

Un fait des plus dignes d'attention pour les fabricants est signalé dans la *Quinologie* de MM. Bouchardat et Delondre. Il semblerait indiquer que le traitement de diverses écorces mélangées donne des résultats tout à fait différents de ceux obtenus avec les mêmes écorces isolées. Ainsi le traitement séparé de chacune des écorces suivantes donne par kilogramme

| | Sulfate de quinine. | Sulfate de cinchonine. |
|---|---|---|
| Pour le quinquina Calisaya, de Bolivie | 32 gr. | 8 gr. |
| Le quinquina jaune orangé, Nouvelle-Grenade | 16 | 8 |
| Le quinquina rouge Cuzco | 4 | 12 |

Il en résulterait que 1,600 kilogr. de chacun de ces quinquinas devraient donner (et ils donnent en effet en les traitant séparément) 83 kilog. 200 grammes sulfate de quinine et 44 kilogr. 800 grammes sulfate de cinchonine. En traitant un mélange exact de ces trois espèces, on a obtenu 108 kilogr. sulfate de quinine que M. Delondre a reconnus ne pas retenir de traces de cinchonine, et 20 kilogr. de sulfate de cette base.

Nous trouvons, dans le même ouvrage, un autre fait qui semble démontrer aussi que les résultats de la fabrication en grand sont souvent différents de ceux qu'indiquent les recherches de laboratoire. Ainsi le traitement en fabrique du quinquina Jaen aurait donné à M. Delondre 10 grammes sulfate de quinine et 4 de cinchonine sans traces d'aricine, base découverte par MM. Pelle-

tier et Corriol et trouvée dans cette espèce par M. Bouchardat.

Il est aussi essentiel de remarquer que quelques-unes de ces espèces donnent une plus grande quantité de quinidine que d'autres. Les quinquinas rouges méritent d'être signalés sous ce rapport.

Cette variation dans la composition des quinquinas démontre la nécessité de s'assurer de leur richesse par l'analyse. Voici le procédé employé par M. Dorvault, et qui donne d'assez bons résultats.

Le quinquina réduit en poudre mi-fine est lessivé par l'alcool à 80°, jusqu'à ce que les liqueurs passent tout à fait claires. La dissolution alcoolique, additionnée d'une quantité de chaux égale à celle du quinquina, est évaporée, et le résidu desséché est épuisé par l'éther. Ce dernier se charge de la quinine, d'un peu de cinchonine et de matières grasses et cireuses. On distille la solution éthérée, et l'on reprend le résidu par de l'acide sulfurique étendu, qui n'attaque pas les alcaloïdes. La dissolution filtrée est également évaporée, et le nouveau résidu, mêlé de chaux, est traité par l'éther, qui dissout une seconde fois la quinine, pour l'abandonner ensuite à peu près pure par distillation. La très-faible solubilité de la cinchonine dans l'éther peut être une cause d'erreur; mais cette erreur est renfermée dans d'assez étroites limites. Les chances d'erreur seraient bien plus fortes, si le quinquina analysé contenait de la quinidine, bien plus soluble que la cinchonine dans l'éther.

Un autre procédé de dosage par la méthode volumétrique a été proposé par MM. Glenard et Guillermond. On prend 10 grammes de la poudre de quinquina qu'il s'agit d'analyser; on l'humecte avec un peu d'eau chaude, et, quelques minutes après, on y ajoute 10 grammes de chaux délitée en poudre fine. On forme une sorte de pâte par l'addition d'une nouvelle quantité d'eau, et on dessèche cette pâte au bain-marie. On introduit ensuite le mélange pulvérulent dans un tube d'une capacité de 150 centimètres cubes environ, bouché avec un bon bouchon de liége. On ajoute 100 centimètres cubes d'éther anhydre, on agite et on prolonge le contact pendant une demi-heure. On enlève alors le bouchon inférieur, et on le remplace par un autre muni d'un robinet. Grâce aux dispositions ingénieuses de cet appareil, il est facile de transvaser une partie de la solution éthérée, bien limpide, dans un second tube de 50 centimètres cubes; ce tube est gradué et muni lui-même d'un robinet.

On recueille dans un petit flacon en verre bien blanc 20 centi-

mètres cubes de liqueur éthérée, et on y ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'une eau acidulée avec 3 grammes 2 centigrammes d'acide sulfurique monohydraté par litre. La proportion d'acide contenue dans 10 centimètres cubes est précisément celle nécessaire pour faire passer 2 décigrammes de quinine à l'état de sulfate neutre. On agite vivement le flacon pour faciliter le passage de la quinine dans la liqueur acide, dont une portion se trouve ainsi neutralisée. Dès lors, pour doser la quinine, il suffit de connaître la quantité d'acide combinée, ou plutôt la quantité restée libre. C'est ce que l'on fait au moyen d'une eau ammoniacale composée de telle sorte qu'elle sature exactement son volume de la liqueur acide.

A l'aide d'une burette de Mohr, divisée en 100 degrés, et qui contient 10 centim. cubes, on fait tomber lentement la liqueur ammoniacale dans la solution de sulfate acide, où l'on a versé préalablement quelques gouttes de teinture alcoolique de bois de Brésil. La matière colorante, jaune tant que la liqueur est acide, vire au rouge violacé par la moindre trace d'alcali libre. La formation d'un précipité qui se dissout par l'agitation indique que ce passage du jaune au rouge est prochain. Dès que la saturation est obtenue, la quantité d'ammoniaque qui reste dans la burette indique la quantité d'acide qui a été saturée. S'il reste 24 divisions d'ammoniaque, 24 divisions d'acide auront été saturées par la quinine. Or, chaque division d'acide correspondant à 0,002 de quinine, les 24 divisions représentent 0,048. Comme l'on n'a employé dans cet essai que le cinquième de la solution éthérée, on a pour la proportion contenue dans les 10 grammes $0,048 \times 5 = 0,24$ ; par conséquent, un kilogramme renferme 24 grammes.

On peut arriver directement à ce résultat sans faire tous ces calculs. Chaque division de la burette, en partant de bas en haut, représentant un gramme de quinine par kilogramme de quinquina essayé, il suffit de lire sur la burette le nombre de divisions d'ammoniaque qui restent pour connaître le nombre de grammes de quinine contenus dans un kilogramme de quinquina.

La présence de la cinchonine et surtout de la quinidine peuvent introduire dans cet essai les mêmes chances d'erreur que dans le précédent. On ne peut donc y ajouter une confiance absolue.

EXTRACTION DE LA QUININE ET PRÉPARATION DU SULFATE.

Plusieurs procédés sont employés dans les fabriques où l'on prépare en grand le sulfate de quinine. Voici le plus ancienne-

ment connu : pour un kilogramme de quinquina broyé, on fait trois décoctions dans une quantité d'eau suffisante, acidulée avec 125 grammes d'acide chlorhydrique. Chaque décoction dure une heure. La première est faite avec 10 litres d'eau acidulée, la seconde avec 8, la troisième avec 6 ou 7, soit 24 à 25 litres en tout. Une dernière décoction à l'eau pure est nécessaire pour l'épuisement complet. Ces diverses décoctions réunies et refroidies sont précipitées par un lait de chaux en excès. On décante le lendemain, on laisse égoutter le dépôt, on l'exprime fortement et on le fait sécher.

Le dépôt séché est réduit en poudre; on le fait bouillir dans l'alcool à 36°; on laisse refroidir et déposer, on décante, on répète deux ou trois fois la même opération pour que l'alcool s'empare des alcaloïdes, et les solutés alcooliques réunis sont distillés pour obtenir le produit qui est la quinine brute.

Cette quinine brute est dissoute dans l'eau bouillante, acidulée avec une quantité suffisante d'acide sulfurique, et on jette dans la dissolution un peu de noir animal qui la décolore et sature l'acide dont l'excès est nécessaire pour rendre la quinine complétement soluble. On filtre, et la liqueur donne une première cristallisation jaunâtre de sulfate de quinine.

Au bout de vingt-quatre heures, cette première cristallisation est mise sur une toile et lavée à l'eau froide. La masse égouttée est exprimée et donne des plaques presque pures. Les eaux mères et les eaux de lavage sont précipitées par l'ammoniaque liquide ; le précipité en provenant est traité comme la quinine brute provenant de la première dissolution par de l'eau acidulée et un peu de noir, pour en obtenir une seconde cristallisation déjà moins belle que la première. Cette seconde cristallisation égouttée, lavée et exprimée , est redissoute en même temps que la première dans l'eau bouillante trés-légèrement acidulée, car on doit maintenir la dissolution acide; quand elle est complète, on filtre et on obtient du sulfate de quinine très-blanc et parfaitement cristallisé. Les eaux mères sont successivement précipitées par l'ammoniaque liquide, et le produit soumis à de nouvelles cristallisations jusqu'à épuisement.

On trouve dans les dernières eaux mères la quinidine ou la cinchonine suivant la nature des quinquinas.

La plupart des fabricants ont renoncé, dans ces derniers temps, au traitement des précipités calcaires par l'alcool. On a tenté de substituer à cet agent les huiles fixes ou volatiles, l'essence de té-

rébenthine. Enfin, on a eu recours aux huiles de schiste, à l'huile lourde de Boghead. Voici comment on procède :

Les tourteaux de quinine et de chaux sont délayés par trituration dans un vase en cuivre étamé, chauffés au bain-marie jusqu'à 100°, en agitant continuellement pendant une heure. Puis on laisse reposer, on décante, et on renouvelle ce traitement à trois ou quatre reprises. L'huile lourde, chargée d'alcaloïdes, est réunie dans un vase terminé en entonnoir à sa partie inférieure. On agite avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. Cette eau enlève la quinine, et on la soutire au moyen d'un robinet placé au fond du vase. On traite cette solution par le noir. Elle est beaucoup moins chargée de matières étrangères que lorsqu'on a recours à l'alcool ; elle est, par conséquent, plus promptement décolorée et donne, dès la première cristallisation, un produit beaucoup plus blanc. L'huile de Boghead peut ensuite servir pour une nouvelle opération.

M. Delondre continue à se servir de l'alcool dans la fabrique qu'il dirige au Havre ; mais il a institué un procédé nouveau, qui consiste à mélanger l'écorce de quinquina pulvérisée avec de la chaux, à introduire ce mélange dans une série d'appareils à déplacement fermés hermétiquement et à l'épuiser par l'alcool. La solution alcoolique est ensuite distillée, et le résidu traité par l'acide sulfurique faible donne un sel très-peu coloré dès la première cristallisation, et qui devient incolore par une seconde.

CARACTÈRES CHIMIQUES DE LA QUININE ET DE SON SULFATE.

Une réaction caractéristique permet de reconnaître la présence de la quinine. Si l'on verse de l'eau chlorée récemment préparée dans une solution de sulfate de quinine et qu'on ajoute de l'ammoniaque, la liqueur prend immédiatement une teinte verte très-prononcée.

On peut reconnaître la présence du sulfate de cinchonine dans le sulfate de quinine, en mettant un gramme de ce sel dans un tube de verre fermé par un bout, versant dessus 12 grammes d'éther, puis 2 grammes d'ammoniaque. Si le sulfate est pur, on obtient deux couches de liquide parfaitement limpide, la quinine s'étant dissoute entièrement dans l'éther. S'il y a un mélange de cinchonine, elle forme un précipité qui se réunit à la surface de la couche aqueuse. Une très-légère couche chatoyante se forme ordinairement lorsqu'on opère sur le sulfate du commerce, sans que, pour cela, on puisse le considérer comme impur.

Quant à la quinidine, quoique sa solubilité dans l'éther soit plus grande que celle de la cinchonine, ce procédé permet encore d'en reconnaître la présence; on peut aussi la constater en précipitant une solution concentrée de sulfate suspect par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de quinine se précipite, grâce à son insolubilité, tandis que l'oxalate de quinidine reste en solution et permet de l'isoler ainsi de la quinine à laquelle elle se trouvait associée.

La présence de la salicine dans le sulfate de quinine est constatée par la couleur rouge-coquelicot qu'il prend au contact de l'acide sulfurique concentré.

Enfin, par la calcination, on reconnait la présence des matières minérales; par la solution dans l'alcool, celle de quelques autres matières étrangères. Les substances neutres solubles dans l'eau, qui pourraient y avoir été ajoutées, peuvent être décelées en précipitant le sel par l'eau de baryte, et évaporant le liquide surnageant après avoir enlevé l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique.

Le sulfate de quinine s'effleurit facilement et perd alors 10 équivalents d'eau de cristallisation. Il peut perdre le reste à la température de 120°. Sa solution dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière.

### AUTRES COMPOSÉS QUINIQUES EMPLOYÉS EN PHARMACIE.

On a cherché, dans ces derniers temps, à employer la quinine sous d'autres formes que celle de sulfate. M. Barreswil a conseillé de l'administrer dans l'état même où elle se trouve dans le quinquina, c'est-à-dire combinée avec le tannin.

M. Delondre, de son côté, a proposé d'employer un produit qu'il désigne sous le nom de quinium, et qu'on obtient en traitant des quinquinas d'une composition connue et qui contiennent deux parties de quinine pour une de cinchonine. Ces quinquinas, mélangés avec la moitié de leur poids de chaux éteinte, sont soumis à un courant d'alcool bouillant jusqu'à épuisement. Les liqueurs distillées laissent le quinium pour résidu.

4 grammes 50 centigrammes de quinium doivent donner par les procédés connus un gramme sulfate de quinine et 50 centigrammes sulfate de cinchonine.

## IV.—ALCALIS DE LA NOIX VOMIQUE.

### EXTRACTION DE LA BRUCINE ET DE LA STRYCHNINE.

Un autre alcali végétal est fabriqué en grand pour les besoins

de la médecine : c'est la strychnine. On le trouve associé à la brucine dans la noix vomique, la fève Saint-Ignace et le bois de couleuvre; on traite ordinairement la noix vomique en poudre avec l'eau acidulée par un dixième d'acide sulfurique ; on précipite les liqueurs par la chaux, on traite le précipité calcaire par l'alcool ; la solution alcoolique évaporée abandonne d'abord la strychnine, et plus tard la brucine.

CARACTÈRES CHIMIQUES DE LA STRYCHNINE ET DE LA BRUCINE.

La strychnine cristallise en octaèdres à base rectangle. Elle est très-peu soluble dans l'eau. Malgré son peu de solubilité dans ce liquide, son amertume est telle qu'elle peut lui communiquer une saveur marquée. Une solution faite à froid, et ne contenant qu'un six-millième, peut encore être étendue de cent fois son poids d'eau et conserver une saveur notable. On prétend même qu'on a utilisé cette propriété en Angleterre pour masquer l'absence de houblon dans la bière. Cet usage serait d'autant plus blâmable que la strychnine est un des plus violents poisons du règne végétal.

La strychnine est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, très-soluble dans les huiles essentielles. Elle dévie fortement à gauche le rayon polarisé. Il est difficile de l'obtenir entièrement pure et sans trace de brucine. La présence de ce dernier alcaloïde est manifestée par la coloration rouge qu'il prend par son contact avec l'acide azotique.

## V.—ALCALOÏDES ARTIFICIELS.—ANILINE.

### DIFFÉRENTS MODES DE FORMATION.

La première découverte d'un alcaloïde organique artificiel remonte à 1833. Elle fut faite par MM. Dumas et Pelouze, qui reconnurent que l'essence de moutarde, mise en contact avec l'ammoniaque, donne naissance à un composé alcalin, $C^8H^8Az^2S^2$. Ce composé fut désigné sous le nom de thiosinammine.

L'année suivante, M. Liebig découvrit un nouvel alcaloïde artificiel, la mélamine ($C^6H^6Az^6$), en distillant le sulfocyanhydrate d'ammoniaque. D'autres alcaloïdes ont été découverts depuis par différents procédés, et les plus nombreux sont dus à l'action de la potasse sur différentes matières organiques.

La potasse, chauffée avec l'indigo, a donné naissance à une base volatile, l'aniline, $C^{12}H^7Az$, que l'on a trouvée dans le goudron, et que l'on peut obtenir aussi par d'autres procédés dont il sera question plus bas.

En faisant agir la potasse sur la quinine, la cinchonine, la strychnine, on a obtenu une nouvelle base volatile, la quinoléine, $C^{18}H^{7}Az$, qui a été découverte depuis dans le goudron, comme l'aniline.

En faisant agir une dissolution de potasse sur les hydramides provenant de l'action de l'ammoniaque sur l'hydrure de benzoïle ($C^{42}H^{18}Az^{2}$, hydrobenzamide), sur l'hydrure d'anisyle ($C^{48}H^{24}AzO^{6}$, anisydramide) sur le furfurol ($C^{30}H^{12}Az^{2}O^{6}$, furfuramide), elles se transforment par un simple jeu d'isomérie en amarine, anisidine et furfurine.

Les éthers cyaniques, décomposés par la potasse, donnent naissance à des alcaloïdes qui ont été désignés sous le nom d'ammoniaques composées, et dans lesquels l'ammoniaque se trouve associée à l'hydrogène carboné de l'éther ; ainsi le cyanate d'éthyle, $C^{6}H^{5}AzO^{2}$, traité par la potasse fournit un alcaloïde $C^{4}AzH^{7}$ que l'on a désigné sous le nom d'éthylamine.

En mettant en contact cet alcaloïde avec l'iodure d'éthyle, on remplace une seconde proportion d'ammoniaque par une nouvelle proportion d'éthyle, et on obtient la diéthylamine. On peut arriver par le même moyen à substituer une troisième proportion d'éthyle à la dernière proportion d'hydrogène en produisant la triéthylamine. La triéthylamine elle-même, mise en contact avec le même iodure, donne naissance à un composé correspondant à l'ammonium, et dans lequel une proportion d'azote est unie à quatre proportions d'éthyle.

On peut varier ces composés à l'infini, non-seulement en employant chacun des termes de la série alcoolique, mais encore en associant ensemble, dans le même composé, différents termes de cette série.

On peut encore obtenir des composés du même ordre en remplaçant l'azote par le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, et obtenir des bases correspondantes à celles dont l'existence vient d'être signalée.

Enfin, un mode de production des alcaloïdes artificiels, qui mérite également d'être signalé, consiste dans la réduction des hydrogènes carbonés nitrés, réduction qui peut être obtenue par différents procédés, et dont nous allons parler avec plus de détails en faisant l'histoire de l'aniline, qui est la seule base organique artificielle qui ait reçu, dans ces derniers temps, d'importantes applications industrielles.

PRÉPARATION DE L'ANILINE.

On distille le goudron et on recueille les huiles qui passent entre 150° et 230°. Ces huiles sont agitées dans de grandes bombonnes avec l'acide chlorhydrique du commerce. On laisse reposer pendant douze à vingt-quatre heures, et l'on sépare les liqueurs acides pour les mettre en contact avec de nouvelles quantités d'huile, jusqu'à ce que l'acide soit saturé. On filtre les liqueurs à travers un linge mouillé, pour retenir les matières huileuses mécaniquement mélangées à la solution aqueuse. On verse le liquide filtré dans un alambic en cuivre, et on l'y sursature par un excès de chaux. On continue la distillation tant que le liquide traité par le chlorure de chaux se colore en bleu violacé, réaction caractéristique de l'aniline.

Le produit doit être rectifié, et l'on doit arrêter la distillation lorsque la température de la liqueur bouillante s'élève à 200°; ce qui passe alors n'est que de la quinoléine. On obtient ainsi de l'aniline assez pure pour être utilisée pour les besoins industriels. Si l'on veut l'obtenir plus pure encore, il faut la dissoudre dans l'éther et l'agiter avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu. Les huiles volatiles neutres qui accompagnaient l'aniline restent en dissolution dans l'éther; la solution des huiles alcalines est traitée par la potasse caustique; elles se séparent; on les distille en fractionnant les produits. Les premières portions sont un mélange d'eau, d'ammoniaque et d'aniline; les portions suivantes, de l'aniline pure; les dernières sont formées de quinoléine.

Enfin, on peut encore utiliser, pour obtenir l'aniline chimiquement pure, sa propriété de former, avec l'acide oxalique, un sel facilement cristallisable. On verse l'aniline dans une solution alcoolique d'acide oxalique. On recueille le magma cristallin qui se forme, on le lave à l'alcool; on le fait ensuite dissoudre dans l'eau bouillante, que l'on alcoolise légèrement. Les cristaux d'oxalate d'aniline pur qui se forment ainsi sont décomposés par la potasse, et donnent de l'aniline distillant à 182°, à l'état de pureté parfaite.

L'aniline a été obtenue par la réduction de la nitrobenzine par l'hydrosulfate d'ammoniaque, procédé général de préparation de toute une classe d'alcaloïdes par la réduction des hydrogènes carbonés nitrés; mais ce moyen de réduction, très-élégant comme expérience de laboratoire, ne pouvait être appliqué pour la préparation de ce produit en grand. Ce résultat a été obtenu, dans ces derniers temps, par l'emploi de l'acide acétique et du fer en con-

tact avec la nitrobenzine, procédé auquel M. Bechamp a été conduit par les résultats obtenus de l'action réductrice de l'acétate ferreux sur cette substance.

Voici comment on opère : On introduit dans une cornue une partie de nitrobenzine, une partie et demie de limaille de fer et une d'acide acétique concentré. La masse s'échauffe, des vapeurs se dégagent dans le récipient et s'y condensent. On les verse une seconde fois dans la cornue, et on distille de nouveau à siccité. L'aniline est séparée des liqueurs distillées sous forme d'une couche huileuse par la potasse caustique, et on la soumet, après l'avoir recueillie, à une nouvelle distillation. Un kilogramme de benzine peut produire par ce procédé 750 grammes d'aniline.

On peut remplacer l'acide acétique par l'acide chlorhydrique, qui est moins coûteux, et le fer par le zinc. On met le fer ou le zinc et la benzine dans une vaste chaudière ; on verse graduellement l'acide chlorhydrique du commerce étendu d'eau ; on agite le tout. La réduction de la nitrobenzine a lieu avec la plus grande facilité, aussi bien que la séparation de l'aniline par distillation, au moyen de l'addition de la chaux.

L'aniline est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, d'une saveur brûlante, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther; elle bout à 182° et distille sans s'altérer. L'aniline se combine facilement avec tous les acides et forme des composés cristallisables.

Le chlore colore en violet la dissolution d'aniline dans l'acide chlorhydrique.

Elle colore en bleu la solution des hypochlorites alcalins. Un mélange d'une petite quantité d'un sel d'aniline avec quelques gouttes d'acide sulfurique se colore en bleu par l'addition d'une goutte d'une solution de chromate de potasse.

Deux dérivés de l'aniline ont été introduits récemment dans la pratique de la teinture : l'un, désigné sous le nom de fuchsine, doué d'une belle couleur rouge, est obteuu par l'action du bichlorure d'étain, de l'azotate mercureux, de l'acide azotique et de l'acide arsénique, etc.; l'autre, que l'on nomme indisine, ou violet d'aniline, se produit lorsqu'on met l'aniline en présence du bichromate de potasse, du peroxyde de manganèse ou du chlorure de chaux.

H. AUBERGIER.

# ALUNS ET COUPEROSES

## I. — NATURE ET ORIGINE DES ALUNS ET DES COUPEROSES.

Les corps réunis sous le titre qui précède se rapprochent les uns des autres, non-seulement par leur origine et leur mode de fabrication les plus habituels, mais encore par les ressemblances que présente leur composition chimique. Tous, en effet, sont formés par la combinaison de l'acide sulfurique avec un ou deux oxydes différents.

Le sulfate d'alumine, $Al^2O^3,3SO^3$, est l'élément essentiel des aluns proprement dits; combiné avec un sulfate alcalin et quelquefois métallique, il donne naissance à une classe nombreuse de sulfates doubles qui se présentent avec la formule générale $Al^2O^3,3SO^3+MO,SO^3$, que les *Notions de chimie*, ont appris à connaître, mais dont deux seulement, l'alun ammoniacal, $Al^2O^3,3SO^3+AzH^4O,SO^3$, et l'alun potassique, $Al^2O^3,3SO^3+KO,SO^3$, sont utilisés dans les arts. Les sources auxquelles l'industrie va chercher ces composés sont nombreuses et variées. Le règne minéral lui fournit des roches aluminifères qu'elle transforme en sulfate d'alumine, tandis qu'elle demande aux diverses productions de composés potassiques ou ammoniacaux le sulfate alcalin qui lui est nécessaire.

L'alun à base de potasse est, parmi les produits chimiques, l'un des plus anciennement employés; connu des Grecs et des Romains, cité par Pline, ce composé était, dès les premiers siècles de notre ère, importé d'Orient en Europe et surtout en Italie. Les environs de Rocca, aujourd'hui Édesse, près de Smyrne, possédaient alors le monopole de sa production. Dans cette localité, la nature offrait en abondance un minerai remarquable désigné aujourd'hui sous le nom d'alunite, et dont la composition est celle de l'alun de potasse combiné avec un excès d'alumine. Traité d'une manière convenable par une calcination, des dissolutions et des cristallisations successives, ce minerai se transforme aisément en alun, d'une pureté telle qu'il fut longtemps recherché d'une manière spéciale sous le nom d'*alun de roche*[1]. C'est vers

[1] Suivant quelques étymologistes, le nom d'alun de roche aurait été

le xv[e] siècle seulement que ce monopole disparut; à cette époque, un Génois, Jean de Castro, examinant les terrains des environs de Civita-Vecchia et notamment de la Tolfa, fut frappé de certaines analogies entre ceux-ci et les terrains de Rocca, qu'il avait eu précédemment l'occasion de parcourir. Guidé par ces analogies, il rechercha et ne tarda pas à découvrir, à la Tolfa même, le minerai dont il soupçonnait l'existence, l'alunite que les Orientaux avaient seuls connu jusqu'alors. Sa découverte fut l'origine d'une industrie considérable, qui devint rapidement entre les mains des papes une source de richesse et de prospérité pour les États de l'Église.

Près de ce gisement, en Italie même, à Viterbe, à Volaterra, au cap Misène, à la solfatare de Naples, on découvrit d'autres minéraux aluminifères, et parmi ceux-ci quelques-uns qui, supérieurs à l'alunite, renferment, tout formé, l'alun potassique neutre et soluble.

Mais à côté de l'industrie italienne surgit presqu'à la même époque une fabrication d'un ordre tout différent; dès le commencement du xvi[e] siècle, l'Allemagne apprit à tirer parti des schistes alumineux que son sol contient en abondance; et l'Angleterre, la France elle-même profitant bientôt des procédés allemands, la production de l'alun acquit une importance considérable, et les produits des diverses contrées que nous venons de citer firent aux aluns italiens une active concurrence. Ceux-ci cependant, grâce à leur remarquable pureté, jouirent auprès des industriels d'une préférence marquée jusqu'au jour où Leblanc, après avoir établi les causes auxquelles étaient dues les particularités que présente l'*alun de Rome,* indiqua le moyen de donner à l'alun ordinaire l'aspect et les qualités de celui-ci.

Au commencement de ce siècle, un troisième mode de fabrication, dû à Chaptal, vint prendre place à côté des deux anciennes méthodes. Celui-ci, basé sur la transformation du silicate d'alumine en sulfate, consiste à mettre l'argile légèrement calcinée en contact avec l'acide sulfurique; sous l'influence de cet acide, la silice se sépare, et l'on obtient, par le lessivage de la masse, du sulfate d'alumine qu'un mélange convenable avec du sulfate de potasse transforme aisément en alun.

donné à ce composé à cause de sa provenance (*Rocca*), suivant d'autres, il devrait être attribué à la nature minéralogique de ce produit, qui provient d'une *roche.*

Enfin, depuis quelques années, les deux dernières méthodes que nous venons de citer ont subi une importante modification. Le prix peu élevé auquel l'industrie est parvenue à fabriquer les sels ammoniacaux a engagé les fabricants d'alun à substituer, dans la plupart des cas, le sulfate d'ammoniaque à celui de potasse, de manière à obtenir, au lieu de l'alun potassique ordinaire, un alun ammoniacal, qui possède la même valeur pour le plus grand nombre de ses applications.

En résumé, les aluns sont produits aujourd'hui par trois méthodes différentes. La fabrication italienne, quoique déchue de son ancienne splendeur, possède néanmoins une importance encore assez grande ; le traitement des argiles par l'acide sulfurique est pratiqué en France dans de nombreux ateliers, et le sulfate d'alumine qu'il fournit est tantôt employé directement par les arts, tantôt transformé en alun au moyen des sulfates alcalins ; mais des trois méthodes dont nous avons parlé, celle qui repose sur l'emploi des schistes alumineux est de beaucoup la plus considérable ; elle donne lieu, en Angleterre, en France, en Allemagne, à des exploitations de la plus haute importance.

A cette dernière industrie se rattache directement la fabrication du sulfate de fer ou *couperose verte*. Les schistes, en effet, renferment en général de grandes quantités de pyrites de fer, qui, s'oxydant sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, se transforment en sulfate de fer en même temps que le silicate d'alumine se sulfatise de son côté. Lessivés après cette oxydation, ils donnent une liqueur dont l'évaporation fournit de grandes quantités de couperose verte. Malgré l'importance de cette production, le sulfate de fer que l'on rencontre dans le commerce peut encore provenir d'une autre origine. Dans quelques localités, en effet, on le fabrique directement en faisant réagir l'acide sulfurique sur des rognures de fer, mais le bas prix du produit rend, en général, cette fabrication peu avantageuse.

La *couperose bleue* ou sulfate de cuivre est également l'objet d'un commerce important. Deux méthodes différentes peuvent être employées à sa production : la première est basée sur l'oxydation des pyrites cuivreuses au contact de l'air ; la seconde, sur l'action exercée par l'acide sulfurique sur le cuivre métallique.

Enfin, sous le nom de *couperose blanche* ou *vitriol de Goslar*, on désigne le sulfate de zinc, qui, substitué quelquefois en Allemagne au sulfate de fer pour la production de l'acide de Nordhausen, et produit dans ce cas par l'oxydation de la blende, s'obtient aussi

journellement en assez grande abondance comme résidu des piles électriques.

Telle est l'origine des différents sulfates (aluns ou couperoses) utilisés dans l'industie ; nous examinerons successivement le mode de fabrication des uns et des autres.

## II.—FABRICATION DE L'ALUN DE POTASSE AU MOYEN DE L'ALUNITE.

### GISEMENTS NATURELS D'ALUMINE SULFATÉE.

L'alumine combinée à l'acide sulfurique se rencontre dans la nature sous plusieurs états, et constitue ainsi des minerais très-différents. Mais parmi ceux-ci, les uns rares et accidentels ne sont l'objet d'aucune exploitation, tandis que les autres, formant des masses considérables, donnent naissance à des industries importantes. Parmi les premiers, il faut citer d'abord le sulfate d'alumine neutre, $Al^2O^3,3SO^3$, ou *alunogène*, qui se trouve souvent dans les solfatares et vient quelquefois s'effleurir à la surface des roches schisto-alumineuses; puis la *websterite* ou sous-sulfate d'alumine, $Al^2O^3,SO^3+3HO$, qu'on rencontre en couches blanches et terreuses dans quelques terrains tertiaires; l'*alun de plume* ou alun à base de protoxyde de fer que renferment souvent les feuillets des schistes alumineux, et qui doit son nom à la cristallisation penniforme qu'il affecte habituellement, et enfin les aluns ammoniacal, sodique, magnésien, manganésien, etc., substances rares, découvertes les unes dans certains lignites, les autres au milieu d'autres minéraux dans les Andes, au sud de l'Afrique, etc. Mais, ainsi que nous l'avons dit plus haut, tous ces corps sont trop peu abondants pour avoir pu, du moins jusqu'à ce jour, donner lieu à aucune exploitation industrielle.

Les seuls minerais d'alumine sulfatée que l'industrie utilise pour la fabrication des aluns sont, d'une part, l'alunite : d'une autre une mine poreuse et friable, dont les gisements sont toujours rapprochés de ceux de l'alunite et dont un simple lessivage permet d'extraire l'alun de potasse tout formé, ainsi que cela se pratique, comme nous le verrons bientôt, à la solfatare de Pouzzoles, près de Naples.

### TRAITEMENT DE L'ALUNITE.—ALUN DE ROME.

Les terrains dans lesquels on rencontre l'alunite sont des roches trachitiques, renfermant en abondance des silicates alumineux

et dont la composition permet d'expliquer aisément la formation de ce minerai. Son gisement principal est à la Tolfa, à 16 kilomètres environ de Civita-Vecchia; mais on la trouve également dans d'autres localités de l'Italie, et notamment à Montioni, près Piombino; à Beregszasz, en Hongrie, et même en France au Mont-Dore. Elle constitue une roche blanche ou légèrement jaunâtre, assez dure en général pour qu'on ne puisse la détacher qu'au moyen de pics ou par l'explosion de la poudre, et mélangée le plus souvent de quartz et de silicates en quantités variables. Sa composition est remarquable, et les éléments qui la composent n'offrent jamais que de faibles différences dans leurs proportions relatives; c'est ce qu'établissent les nombres suivants, obtenus par divers auteurs avec des échantillons de provenances variées [1].

| | De la Tolfa par Klaproth. | De Montioni par Descotils. | Cristallisée par Cordier. | De Beregszasz par Berthier. |
|---|---|---|---|---|
| Acide sulfurique.... | 37,9 | 36,60 | 35,49 | 39,2 |
| Alumine............ | 43,5 | 40,00 | 39,65 | 37,9 |
| Potasse............. | 9,2 | 13,80 | 10,02 | 10,6 |
| Eau................ | 6,7 | 10,60 | 14,83 | 11,9 |
| Perte.............. | 2,9 | » | 0,01 | 0,4 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,0 |

Si l'on compare les nombres ci-dessus avec ceux que fournit l'analyse de l'alun à base de potasse, $Al^2O^3,3SO^3+KO,SO^3+24HO$, et qui se trouvent réunis dans le tableau suivant :

| | |
|---|---|
| Acide sulfurique..................... | 33,68 |
| Alumine............................. | 10,94 |
| Potasse............................. | 9,89 |
| Eau................................. | 45,49 |
| | 100,00 |

on est frappé de ce que, abstraction faite de l'eau de cristallisation, l'alunite et l'alun renferment sensiblement les mêmes proportions relatives d'acide sulfurique et de potasse, tandis que la richesse en alumine est beaucoup plus grande dans le premier que dans le second de ces composés. On peut donc considérer l'alunite comme un alun potassique différent du composé ordinaire, en ce qu'il renferme un excès considérable d'alumine.

[1] Dans ces analyses, il n'est pas tenu compte de la silice que l'alunite renferme toujours en quantités variables.

L'expérience confirme cette manière de voir; en effet, si l'on soumet à une calcination modérée l'alunite qui, à l'état naturel, est insoluble dans l'eau, elle se sépare en deux parties bien distinctes : l'une, soluble, est de l'alun potassique ordinaire; l'autre, insoluble, représente l'excès d'alumine que renfermait le minerai et dont l'action de la chaleur a produit la mise en liberté.

C'est sur cette décomposition remarquable qu'est fondée la fabrication de l'alun. Elle est pratiquée de la manière suivante à la Tolfa : l'alunite, détachée de la roche et concassée en morceaux de la grosseur de la tête environ, est introduite dans un fourneau chauffé au bois, et analogue à ceux employés pour la cuisson de la chaux et du plâtre. Ce fourneau est divisé horizontalement en deux compartiments, au moyen d'une sole en forme de voûte, percée de trous et construite à une faible distance du fond du fourneau. Le compartiment inférieur qui, par ses dimensions, équivaut à peu près au cinquième de la capacité totale, constitue une chambre dans laquelle circule la flamme du foyer placé à l'extérieur. Grâce à cette disposition, la voûte qui forme la sole du compartiment supérieur s'échauffe d'abord, puis au moyen des orifices qui s'y trouvent pratiqués, la flamme pénètre dans ce compartiment où se trouvent empilés les fragments d'alunite dont elle traverse la masse, en élevant leur température.

Sous l'influence de la chaleur, la décomposition que nous avons signalée s'accomplit, et l'on continue le feu jusqu'à ce que les vapeurs dégagées au sommet du fourneau paraissent blanchâtres et indiquent la décomposition d'une partie du sulfate d'alumine. Lorsque cette production se manifeste, on arrête l'opération qui d'habitude exige trois heures environ, puis on défourne le minerai calciné. Celui-ci est alors entassé sur des aires planes ou mieux dans des citernes en béton, puis humecté tous les jours avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il se réduise de lui-même en une masse friable et quelquefois pâteuse. Trois ou quatre mois sont nécessaires pour obtenir ce résultat; lorsqu'il est atteint, on enlève la masse, on la porte dans des chaudières en plomb où on la lessive à l'eau bouillante; puis on abandonne plusieurs jours au repos, dans de grandes citernes, la liqueur trouble fournie par le lessivage. Une fois éclaircie, cette solution est soutirée, évaporée à la manière ordinaire, puis abandonnée à la cristallisation. Elle fournit alors une masse de cristaux cubiques très-légèrement colorés en rose, que l'on désigne dans le commerce sous le nom d'*alun de Rome*.

L'alun potassique ainsi obtenu diffère de l'alun ordinaire autant

par sa composition que par son aspect. Celui-ci, en effet, cristallise toujours en octaèdres, est parfaitement incolore et présente une légère acidité. Il n'en est pas de même de l'alun préparé au moyen de l'alunite ; sa forme est toujours cubique, et l'analyse y fait reconnaître la présence d'un léger excès d'alumine et des traces de peroxyde de fer qui lui communiquent une teinte rosée.

C'est à la présence de cet excès d'alumine que l'alun de Rome doit sa forme cubique et les propriétés qui, pendant longtemps, l'ont fait préférer aux produits similaires. Si, en effet, après avoir dissous à froid cet alun, on élève la température de la solution, elle reste limpide jusqu'à 43° C. et peut fournir par le refroidissement des cristaux cubiques semblables à ceux qui ont été dissous ; mais si l'on dépasse cette température, la liqueur se trouble, laisse déposer l'excès d'alumine que renfermaient les cristaux, et ceux-ci, repassant à l'état d'alun ordinaire, se déposent par l'évaporation sous forme d'octaèdres. La découverte de cette intéressante transformation, due à Leblanc, a permis à l'industrie de préparer artificiellement un alun identique à celui dont nous venons de décrire la fabrication. Dans ce but, on ajoute aux solutions d'alun ordinaire un ou deux centièmes de carbonate de potasse ; ce sel, décomposant une portion équivalente de sulfate d'alumine, précipite une certaine quantité de cette base à l'état hydraté, et cet hydrate se redissolvant immédiatement dans la masse d'alun, transforme celui-ci en alun *aluminé*. Ce composé cristallise alors sous forme cubique, et pour lui donner un aspect identique à celui de l'alun de Rome, il suffit de le placer dans un tonneau que l'on fait tourner sur un axe et dans lequel on a introduit une petite quantité d'oxyde de fer en poudre, destiné à le colorer en même temps que l'agitation émousse les arêtes de ses cristaux.

### TRAITEMENT DE L'ALUN NATIF DE POUZZOLES.

A la solfatare de Pouzzoles, près Naples, on rencontre un terrain poreux et friable qui, soumis à un simple lessivage, fournit de l'alun potassique en quantités notables ; cependant cette production est peu importante au point de vue commercial. Les minéralogistes ne considèrent point l'alun que ce terrain renferme comme une espèce particulière ; suivant eux, la formation journalière de ce corps peut être attribuée à deux causes purement chimiques : d'une part, l'action qu'exercent les vapeurs sulfureuses ou sulfuriques de la solfatare sur les roches alumineuses

ou trachites qui constituent le terrain ; d'une autre, la calcination partielle de quelques gisements d'alunite. Quoi qu'il en soit, le mode d'exploitation de ces terrains alunifères est extrêmement simple ; pour favoriser la formation de l'alun, on divise la mine autant que possible, on la met en tas, on en construit de petits murs, des grottes, etc. Bientôt les surfaces multipliées ainsi offertes aux gaz de la solfatare se chargent en alun et se recouvrent d'efflorescences de ce corps ; lorsque les proportions de sel ainsi formé paraissent assez considérables, on détache les parties superficielles et on les lessive. Les solutions sont ensuite évaporées dans des chaudières en plomb enfoncées dans le sol, et échauffées naturellement par la température qu'il possède et qui n'est pas moindre de 40°. Quand la concentration des lessives paraît suffisante, on les porte aux cristallisoirs ; on purifie ensuite par une deuxième dissolution les cristaux d'alun impur obtenus par cette première opération.

## III. — FABRICATION DU SULFATE D'ALUMINE ET DES ALUNS PAR LES ARGILES ET L'ACIDE SULFURIQUE.

L'industrie que nous allons décrire ne date que du commencement de ce siècle. Créée par Chaptal, à l'époque où l'industrie française, s'enrichissant chaque jour de procédés nouveaux, cherchait à se rendre indépendante du commerce étranger, elle est généralement connue sous le nom de *fabrication de toutes pièces*. Le principe sur lequel elle repose consiste à attaquer, au moyen de l'acide sulfurique, les silicates d'alumine hydratés ou argiles, de manière à transformer ceux-ci en sulfate d'alumine et à mettre en liberté la silice qu'ils renferment. Cette industrie, dont la fabrication de l'alun potassique fut pendant longtemps le seul but, a, dans ces dernières années, acquis une plus grande importance, par suite de l'introduction, dans l'art de la teinture, du sulfate d'alumine qu'il serait fort difficile de produire par d'autres moyens. Les procédés dont elle fait usage pour ces deux fabrications sont d'ailleurs identiques en principe ; quelques points de détail varient seuls de l'un à l'autre cas.

Les argiles employées par cette industrie doivent être plastiques et exemptes, autant que possible, de carbonate de chaux et d'oxyde de fer. Dans les environs de Paris, les argiles de Vanves et de Gentilly sont utilisées avec succès, et dans quelques localités, lorsque surtout l'on veut obtenir du sulfate d'alumine pur, on fait usage du kaolin de Limoges ou de Cornouailles. Quoi qu'il en

soit, la matière choisie est d'abord mélangée avec de l'eau et lavée par décantation pour en séparer, si cela est nécessaire, les roches siliceuses et les cailloux qu'elle peut renfermer. Elle est ensuite soumise à une calcination modérée, dont le but est facile à comprendre : sous l'influence de la chaleur, l'argile perd sa plasticité, devient facile à pulvériser, et susceptible par suite d'absorber, par capillarité, un liquide tel que l'acide sulfurique ; d'un autre côté, le fer que l'argile renferme toujours en quantités notables, quel que soit le soin apporté à son choix, passe à l'état de peroxyde et perd, grâce à cette transformation, une partie de sa solubilité dans les acides. Cette calcination, qui cependant ne doit pas être poussée à un point tel que l'argile acquière une dureté analogue à celle de la poterie, est conduite dans des fours à réverbère, sur la sole desquels l'argile est soumise à l'action d'un foyer ordinaire chauffé soit à la houille, soit au bois. Au bout de quelques heures, lorsque la matière est convenablement desséchée, on la défourne et on la pulvérise sous des meules ; quelquefois même le produit ainsi obtenu est soigneusement bluté avant d'être soumis à l'action de l'acide sulfurique. D'autres fois, au contraire, l'argile est soumise en morceaux à l'action de l'acide sulfurique.

L'attaque de l'argile ainsi calcinée s'exécute soit dans des bassins en pierre recouverts d'une voûte sous laquelle circulent les gaz chauds du four à réverbère où vient d'avoir lieu la calcination, soit dans une sorte de chaudière composée d'une cuvette en plomb recouverte d'un dôme de même substance et chauffée de la même façon. Quel que soit l'appareil employé, l'argile pulvérisée y est d'abord introduite, puis mélangée avec une proportion d'acide sulfurique à 52°, variable avec la quantité d'alumine qu'elle renferme. Au contact des gaz chauds, la température du mélange s'élève à 60 ou 80° : la décomposition du silicate d'alumine se met bientôt en train. Lorsqu'au bout d'un jour ou deux, elle paraît suffisamment avancée, on retire du four la masse pâteuse, dont on achève la transformation soit en l'abandonnant à elle-même pendant un mois ou deux dans un endroit chaud, soit en la transvasant dans un four à réverbère où elle est soumise, pendant huit ou dix heures, à une température voisine du point d'ébullition de l'acide sulfurique.

L'action étant ainsi terminée, on procède au lessivage ; cette opération s'exécute méthodiquement, dans une série de cuviers ou de tonneaux sciés par la moitié, dans lesquels la matière

brute est traitée soit par de l'eau pure, soit par les petites eaux provenant des opérations précédentes. Lorsque les lessives marquent 15 à 18° Baumé, elles sont coulées dans des chaudières plates, doublées de plomb, où elles sont, en premier lieu, concentrées à 20°. Cela fait, on les abandonne pendant quelque temps dans des citernes où elles s'éclaircissent et laissent déposer la majeure partie du sulfate de chaux. On les reprend ensuite pour les soumettre au dernier traitement qu'elles doivent subir. Trois cas peuvent se présenter suivant que l'on veut obtenir du sulfate d'alumine ordinaire, du sulfate pur à l'*épreuve du prussiate*, ou de l'alun.

1° Pour obtenir le sulfate d'alumine ordinaire, on concentre les liqueurs éclaircies, jusqu'à ce qu'elles marquent de 35 à 40° Baumé; on peut, du reste, reconnaître si l'on est parvenu au point convenable en levant un échantillon du liquide, et examinant s'il se fige rapidement en une masse blanche et solide. Lorsque ce point est atteint, on décante vivement le liquide au moyen d'une large bonde de fond dont chaque chaudière est munie, et on le fait écouler soit sur une aire bien dallée, soit dans une cuvette en plomb, longue et profonde seulement de quelques centimètres. Ainsi exposé au refroidissement sur une grande surface et une faible épaisseur, le sulfate d'alumine se solidifie rapidement et se transforme en une masse blanche, connue sous le nom de *magma d'alun*, que l'on divise, au moyen de couteaux de bois, en pains rectangulaires. Ceux-ci sont immédiatement embarillés dans des tonneaux bien fermés et mis, autant que possible, à l'abri de l'humidité atmosphérique.

2° La fabrication du sulfate d'alumine pur ne diffère de la précédente que par l'emploi du prussiate jaune de potasse, destiné à éliminer tout le fer dont ce produit est souillé, et qui, pour certaines opérations de teinture, présenterait de graves inconvénients. C'est au sortir même du cuvier de lessivage, et alors qu'elle est très-étendue, que la solution de sulfate d'alumine est traitée par une proportion de prussiate dissous, que des essais préparatoires doivent chaque fois déterminer. En présence de ce sel, le fer, que la calcination de l'argile a d'ailleurs peroxydé, se précipite à l'état de bleu de Prusse, dont le dépôt, grâce à la dilution de la liqueur s'opère rapidement. Le reste de l'opération est conduit comme s'il s'agissait de préparer du sulfate d'alumine ordinaire.

3° Lorsque le but de la fabrication est de transformer le sulfate d'alumine en alun, on évapore les lessives à 25°, si l'on veut ob-

tenir de l'alun ammoniacal, ou à 40° si l'on se propose de préparer de l'alun potassique ; on les mélange ensuite avec les quantités calculées de sulfate, soit d'ammoniaque, soit de potasse, et enfin on les transforme en aluns cristallisés par des procédés semblables à ceux que nous devons maintenant décrire, en étudiant l'industrie basée sur l'oxydation des schistes alumineux et pyriteux.

## IV.—FABRICATION DES ALUNS AU MOYEN DES SCHISTES ALUMINEUX ET PYRITEUX.

### PRINCIPES DE CETTE FABRICATION.

Dans les terrains de transition les plus récents, à côté des houilles et des lignites, on rencontre, en grande abondance, des masses minérales connues sous le nom de schistes pyriteux. Disposées tantôt en amas, tantôt en filons atteignant quelquefois une grande étendue, ces substances se présentent avec une coloration noire et une structure feuilletée schistoïde à laquelle elles doivent leur nom. Considérés au point de vue de leur composition chimique, les schistes alumineux peuvent être regardés comme un mélange, en proportions variables, de silicates d'alumine analogues aux argiles, de matières charbonneuses, bitumineuses et de pyrites de fer. Les couches supérieures de certains lignites donnent quelquefois naissance, au contact des gisements d'argile, à des mélanges analogues. Les proportions relatives des différentes substances composant ces minerais varient, du reste, considérablement, comme l'établissent les nombres que nous réunissons dans le tableau suivant, en les empruntant aux travaux de divers chimistes :

| | Schiste de Garndorff. | Schiste de Whitby. | Schiste de Campsie. | Schiste de Freienwalde. |
|---|---|---|---|---|
| Sulfure de fer | 7,53 | 8,50 | 38,48 | 7,80 |
| Alumine | 10,73 | 13.80 | 11,64 | 16,00 |
| Silice | 50,12 | 51,16 | 15.40 | 40,00 |
| Charbon | 22,83 | 8,29 | 28,80 | 19,45 |
| Eau | 5,10 | 2,00 | » | 10,75 |
| Oxyde de fer, chaux, magnésie, etc | 3,69 | 11,75 | 5,68 | 6,00 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

La Suède et la Norwége, certaines parties de l'Allemagne,

notamment la Bohême et le Hartz, la Hollande, possèdent des gisements considérables de schistes et de lignites alumino-pyriteux, et les mines puissantes de Whitby en Angleterre, de Hurlet et Campsie en Écosse, de Bouxwiller en France, sont depuis longtemps connues et exploitées pour la fabrication de l'alun.

Les principes sur lesquels repose cette fabrication sont simples en théorie; en effet, lorsqu'un mélange semblable à ceux dont nous venons d'énumérer les éléments se trouve soumis simultanément à l'action de l'oxygène atmosphérique et d'une température élevée, produite soit par le charbon qui existe dans le mélange, soit par un combustible ajouté intentionnellement, le sulfure de fer s'oxyde pour se transformer en sulfate ; en même temps, l'excès de soufre que contient toujours cette pyrite brûle de son côté, et fournit des acides sulfureux et sulfurique qui, réagissant sur le silicate d'alumine, le décomposent, le changent en sulfate et mettent la silice en liberté ; de telle sorte que, l'action terminée, le schiste se trouve transformé en partie, et sauf un résidu insoluble considérable, en sulfates de fer et d'alumine qu'il est facile d'extraire par des lessivages méthodiques.

On divise, en général, en six opérations distinctes le travail de la transformation des schistes en alun. Nous adopterons cette division dans la description qui va suivre, et nous examinerons successivement les conditions dans lesquelles se produisent : l'oxydation du schiste, — le lessivage du produit oxydé, — l'évaporation des lessives, — le *brevetage* ou transformation du sulfate d'alumine en alun, — le lavage de l'alun en farine, — et enfin la cristallisation de cet alun, en spécifiant, à propos de chacune de ces opérations, les différences que nécessitent les variations de composition des minerais employés.

### OXYDATION DES SCHISTES OU LIGNITES ALUMINO-PYRITEUX.

Si l'on se reporte au tableau dans lequel nous avons indiqué ci-dessus la composition de quelques schistes, on sera frappé des grandes différences que présentent les proportions relatives de charbon. Ces différences peuvent être plus grandes encore que ce tableau ne l'indique, et quelquefois même on a employé à la fabrication de l'alun des schistes ne renfermant qu'une quantité insignifiante de charbon. D'un autre côté, les proportions de pyrite varient de même dans des limites fort étendues, et l'on conçoit dès lors que le traitement de ces minerais comporte, suivant leur nature, des modifications importantes.

Ces modifications peuvent être rapportées à trois cas généraux : tantôt le minerai renferme une assez grande quantité de pyrites pour que celles-ci déterminent, par leur oxydation au contact de l'air, une température suffisante pour la réaction ; tantôt le charbon, la pyrite, l'alumine s'y rencontrent en quantité telle que le premier développe, par sa combustion, la chaleur nécessaire à la décomposition du silicate ; quelquefois enfin, le minerai étant peu chargé en charbon, on est obligé de le mélanger avec des quantités variables de combustible :

1° Lorsque les schistes renferment une quantité de pyrite assez grande pour pouvoir s'échauffer d'eux-mêmes, on les empile, au sortir de la mine, en tas de dimensions variables, suivant les localités, et mesurant depuis un jusqu'à dix mètres de hauteur. Le tas étant ainsi convenablement préparé, on l'arrose avec une quantité d'eau capable de le maintenir quelque temps humide. Sous l'influence simultanée de cette eau et de l'oxygène atmosphérique, le soufre que la pyrite renferme s'oxyde et donne naissance à une quantité correspondante de sulfate de fer ou couperose, tandis que l'acide sulfurique dû à l'excès de soufre attaque le silicate d'alumine. En même temps, la température s'élève, les matières charbonneuses brûlent et activent la réaction par la chaleur qu'elles développent. De temps en temps, on mouille le tas de nouveau, et l'on continue l'opération, en maintenant dans la masse une température aussi uniforme que possible. Cette dernière condition est d'autant plus difficile à remplir que les tas présentent de plus grandes dimensions. On y parvient, soit en ouvrant, en des points déterminés, des évents qui permettent un afflux d'air plus considérable, soit en mouillant les parties trop chaudes, soit en les recouvrant de minerai épuisé provenant d'opérations précédentes.

Enfin, au bout d'un temps plus ou moins long, variant, suivant la grosseur du tas, depuis quelques mois jusqu'à une année et même deux, le minerai se trouve converti en une masse grise pulvérulente, apte à subir l'opération du lessivage, par laquelle on doit en extraire les produits solubles qu'elle renferme, c'est-à-dire les sulfates de fer et d'alumine.

2° Dans le deuxième cas, c'est-à-dire dans les circonstances les plus habituelles, l'oxydation du minerai (schiste ou lignite) est conduite de la manière suivante : Sur une aire en argile battue, formant une sorte de terrasse inclinée, on dispose parallèlement, à côté les uns des autres, des tas allongés où le minerai est aban-

donné à l'action de l'air ; le nombre et l'étendue de ces tas et l'époque de leur mise en train sont d'ailleurs calculés de telle manière que la fabrication ne s'arrête jamais et trouve toujours une quantité suffisante de minerai oxydé pour alimenter les autres branches du travail. Ces tas ont la forme de pyramides à quatre côtés et mesurent, en général, 1m50 de hauteur et 2 mètres de largeur à la base ; quant à la longueur, elle varie depuis 20 jusqu'à 40 mètres et même davantage. Pour les construire, on étend d'abord sur le sol en argile un lit de schiste ou de lignite en morceaux concassés à la grosseur d'une noix environ ; sur ce premier lit, et au milieu, on dispose une rangée de 50 cent. de hauteur, formée de morceaux de la grosseur de la tête. Lorsque tout est ainsi préparé, on place sur le lit inférieur, à côté des gros morceaux, de petits tas de bois blanc et de copeaux auxquels on met le feu. Ceux-ci échauffent les morceaux au contact desquels ils se trouvent et leur communiquent une élévation de température qui, grâce à la nature charbonneuse du minerai, se propage dans la masse et suffit pour la suite de l'opération tout entière. Une fois ces premières portions échauffées, on recouvre avec du minerai concassé, en élevant le tas d'après les dimensions indiquées ci-dessus.

Dans ces circonstances, l'oxydation se met vivement en train, le minerai s'échauffe, et bientôt le charbon qu'il renferme s'enflamme, en même temps qu'il se produit, par suite de l'oxydation de la pyrite, un dégagement d'acide sulfureux. A ce moment, et pour transformer en une action lente cette combustion vive qui ne donnerait que de mauvais résultats, on recouvre le tas d'une couche de minerai épuisé de 25 centimètres d'épaisseur environ ; puis on l'abandonne à lui-même, en le surveillant néanmoins de manière à maintenir, par les moyens que nous avons indiqués déjà, une température uniforme dans la masse. L'oxydation et la transformation du schiste se produisent alors lentement ; dix-huit mois sont, en général, nécessaires pour qu'elles soient complètes, et, pendant tout cet espace de temps, la masse reste, dans l'intérieur du tas, à une température voisine du rouge. Grâce à cette élévation de température, qui favorise singulièrement la réaction, le minerai se trouve, lorsque l'opération est terminée, transformé en une masse blanche formée d'un mélange de matière terreuse, de sulfates de fer et d'alumine solubles, et renfermant quelquefois, au centre des morceaux primitifs, des noyaux de charbon que l'air n'a pu atteindre et qui ne sont point encore brûlés.

3° D'autres minerais aluminifères, certaines argiles pyriteuses surtout, pauvres en charbon ou même n'en renfermant que des traces sont quelquefois utilisés pour la fabrication des aluns.

Dans ce cas, il est nécessaire d'employer, pour leur transformation, un combustible étranger. Le plus souvent, on place sur le sol un lit de fagots de 2 à 3 mètres d'épaisseur; puis, après avoir enflammé ce combustible, on le recouvre de minerai qu'on amoncelle en un tas ne mesurant pas moins de 12 à 15 mètres de hauteur. La charge de minerai ne se fait que peu à peu, et au fur à mesure que l'on sent la chaleur pénétrer celui qui recouvre déjà le combustible. D'autres fois, au lieu d'opérer de cette façon, on mélange plus complétement le combustible avec le minerai, et, dans ce but, on superpose des lits successifs de schiste concassé et de fagots, en enflammant ceux-ci au fur et à mesure. Enfin, quelquefois, et lorsque les localités le permettent, on substitue au bois, soit des houilles, soit des lignites à bas prix. A Whitby, où le travail est conduit de cette façon, les tas ne mesurent pas moins de 30 mètres de hauteur sur 50 de base.

La nature du combustible employé amène, dans la composition du produit obtenu, quelques différences dont il est bon de tenir compte, quoique leur importance soit peu considérable. Si, en effet, on examine la matière lorsque son oxydation est terminée, on reconnaît qu'outre les sulfates d'alumine et de fer dont elle est chargée, elle renferme une petite quantité d'alun tout formé. Celui-ci est à base de potasse, si le combustible employé a été le bois, et à base d'ammoniaque si, au contraire, l'on s'est servi de houille. La cause de cette différence est facile à saisir, l'alcali étant fourni, dans le premier cas, par les cendres du bois, dans le second par les matières azotées que la houille renferme, et qui, par leur décomposition, engendrent toujours de l'ammoniaque.

LESSIVAGE.

L'extraction des matières solubles que renferme le minerai oxydé s'opère, en général, d'une manière méthodique, au moyen de lessives faibles provenant d'opérations précédentes et d'eau pure. Mais avant de subir cette opération, le minerai a déjà été privé d'une partie de ces matières par une première dissolution due à l'eau que, dans certains climats surtout, la pluie projette fréquemment sur les amas en combustion. Pour recueillir la solution qui se produit ainsi, des caniveaux, disposés près des tas et parallèlement à leur direction, la conduisent à des réservoirs

où elle est reprise plus tard et réunie à celles que doit fournir le lessivage régulier.

Cette dernière disposition est adoptée surtout pour le traitement des minerais riches en pyrite, dont l'oxydation se produit sans combustible et par de simples additions d'eau répétées à des intervalles déterminés. Dans ce cas, au lieu de mouiller les tas avec de l'eau pure, on les mouille avec des lessives faibles, dont une partie reste mélangée au minerai pour jouer un rôle chimique dans la réaction, tandis que l'autre, servant seulement de dissolvant, entraîne dans les caniveaux, et de là dans les réservoirs, la plus grande partie des sels solubles déjà formés. De telle sorte que le minerai se trouve épuisé peu à peu, sur place, des sulfates qu'il renferme, au fur et à mesure que ceux-ci prennent naissance.

Les appareils employés dans la méthode de lessivage ordinaire sont ou bien de grands cuviers en bois, doublés de plomb, ou mieux de vastes citernes en pierre ou en béton. Tantôt ces récipients sont disposés côte à côte sur un même plan ; tantôt ils sont placés sur des plans différents, en gradins, de telle façon que le liquide de l'un puisse aisément se déverser dans l'autre. Cette dernière disposition est naturellement préférable.

Chaque citerne, qui mesure environ 40 mètres cubes, est munie d'un faux fond garni de planches et de paille, et destiné à jouer le rôle de filtre. Le minerai sulfatisé, chargé dans de petits wagons, est conduit dans ces citernes et accumulé sur le faux fond, de manière à remplir le récipient presque en entier. Cela fait, on recouvre d'eau ou de lessives faibles cette masse, dont la température est extrêmement élevée, en ayant soin de n'ajouter que la quantité de liquide nécessaire pour la noyer. A son contact, l'eau s'échauffe et dissout rapidement les sels solubles qu'elle renferme ; huit heures, en général, suffisent pour épuiser cette première action. Au bout de ce temps, on soutire le liquide, dont la moitié environ est retenue dans les pores de la masse ; on verse sur celle-ci une lessive faible, en quantité égale à la moitié de la liqueur ajoutée primitivement, et l'on continue ainsi en employant d'abord des lessives de plus en plus faibles, puis de l'eau pure jusqu'à ce que les liquides ne dissolvent plus de quantités notables de sulfates solubles. Lorsqu'on veut opérer d'une manière méthodique, on verse sur le minerai neuf de la lessive à 20° Baumé ; au bout de huit heures, cette lessive marque de 25 à 30° et est propre à être soumise à l'évaporation ; on la remplace par des eaux à 15° ; à celles-ci succèdent des eaux à 10°, puis à 5°,

et enfin on termine par un seul lavage à l'eau pure. Toutes les lessives obtenues de cette façon et marquant moins de 25° sont considérées comme petites eaux ; elles servent à opérer de nouvelles dissolutions, et l'on n'envoie aux chaudières que celles dont le degré est compris entre 25 et 30.

ÉVAPORATION ET SÉPARATION DU SULTATE DE FER.

Au sortir des citernes, les lessives possèdent une composition complexe ; le sulfate de fer et le sulfate d'alumine en constituent les éléments essentiels ; mais, à côté de ces corps, se rencontrent quelques autres sels dont la présence nécessite l'emploi d'appareils évaporatoires de forme particulière. D'un autre côté, les proportions relatives de sulfate de fer et d'alumine peuvent varier dans des limites fort étendues, et amener, dans la méthode d'évaporation, des modifications importantes.

Deux principes différents peuvent conduire celle-ci : tantôt, et c'est là le cas le plus habituel, le sulfate de fer est en quantité considérable, et l'on se préoccupe tout d'abord d'enlever ce sel par précipitation ou par cristallisation ; on obtient ainsi une solution de sulfate d'alumine moins chargée en fer, et d'où l'alun peut être précipité à l'état pulvérulent par l'addition d'un sulfate alcalin ; tantôt, mais ce cas est plus rare, le sulfate de fer est peu abondant, et, dans ce cas, il suffit d'évaporer les lessives pour les placer dans les conditions convenables que nous venons d'indiquer ; le sulfate de fer peut ensuite être obtenu après la précipitation de l'alun. Ainsi, dans le premier cas, les lessives sont d'abord évaporées jusqu'à un point tel que le sulfate de fer se dépose d'abord, et que l'eau mère, après la séparation de celuici, se trouve apte à être transformée en alun ; dans le second, on amène du premier coup la lessive à cet état, et l'on n'a pas à se préoccuper de la séparation du sulfate de fer.

Les appareils évaporatoires employés pour obtenir ce résultat sont de trois sortes différentes :

1° Dans quelques usines allemandes, l'évaporation des lessives a lieu sans combustible, en présentant ces liquides à l'action de l'air sur une grande surface. Dans ce but, ils sont dirigés sur des fagots de bois constituant des bâtiments de graduation analogues à ceux employés dans les salines pour l'évaporation du sel gemme. (Voy. SEL.) On atteint de cette façon un double résultat : d'une part, la solution se concentre naturellement ; d'une autre, l'action de l'air s'exerçant sur le sulfate soluble de protoxyde de

fer que cette liqueur renferme le transforme, pour la plus grande partie, en sous-sulfate de peroxyde insoluble qui ne tarde pas à se déposer en incrustations sur les fagots de bois. Lorsque, par cette évaporation, les lessives sont arrivées à un point de concentration convenable, on les convertit en alun à la manière ordinaire.

2° L'appareil le plus habituellement employé pour la concentration des eaux alunifères consiste en une longue citerne de 20 mètres de longueur environ sur 2 mètres de profondeur et 1m50 de largeur. Cette espèce de canal couvert est construit en briques soigneusement cimentées, et recouvert d'une voûte surbaissée. A l'une de ses extrémités, contre la paroi antérieure de la citerne, est disposé un foyer que l'on chauffe au bois, en général, et dont la flamme, après avoir circulé sous la voûte, s'échappe par une cheminée placée à l'extrémité opposée. Au-dessous de la voûte, on dispose souvent un toit destiné à lui servir d'abri contre les refroidissements causés par la pluie, l'abaissement de la température, etc. La voûte est percée à sa partie supérieure de deux ou plusieurs ouvertures sur lesquelles s'adapte un couvercle, et au moyen desquelles on peut remplir la citerne de liquide et surveiller la marche de l'opération. Lorsque cette citerne est remplie jusqu'aux bords de lessive à 30°, on allume sur la grille un feu à longue flamme ; les gaz chauds, en circulant sous la voûte, lèchent la surface du liquide que la citerne contient, et bientôt élèvent la température du liquide tout entier. Celui-ci se concentre alors, et l'on a soin de tenir constamment la citerne remplie en y introduisant de nouvelles quantités de liquide au fur et à mesure que l'on voit diminuer le volume de celui qu'elle renferme. Pendant huit jours on maintient l'appareil en feu ; une grande partie du sulfate de fer se dépose au fond de la citerne à l'état de sel basique insoluble Pour rendre ce dépôt plus considérable encore, ce qui est nécessaire lorsque les minerais chargés en pyrite ont fourni des lessives trop ferrugineuses, on ajoute souvent, au sein du liquide en ébullition, de vieilles ferrailles qui réagissent sur le sel neutre et produisent sa précipitation à l'état de sous-sel.

Lorsque, par l'action de la chaleur, les solutions sont parvenues à un point de concentration suffisante, on laisse tomber le feu et reposer quelque temps le liquide ; le sous-sel de fer, le sulfate de chaux et d'autres impuretés se déposent et forment au fond une couche épaisse. La liqueur éclaircie est ensuite soutirée et conduite dans de vastes citernes en béton où le sulfate de pro-

toxyde de fer qu'elle contient encore se dépose à l'état cristallisé comme nous le verrons bientôt, puis, de là, les eaux mères sont reprises et transformées en alun.

3° A l'usine de Bouxwiller, la concentration a lieu dans de vastes citernes construites non plus en briques cimentées, mais en béton, et chauffées d'une manière particulière ; elles ne portent point de voûte et sont ouvertes à la partie supérieure. Un large tuyau horizontal en fonte, de 35 centimètres de diamètre environ, est disposé dans chaque citerne qu'il traverse deux fois, en se recourbant, dans l'intérieur même, sous forme de fer à cheval ; ce tuyau, que des piliers soutiennent au tiers environ de la profondeur de la citerne, communique, par l'une de ses ouvertures, avec un foyer à longue flamme placé extérieurement à l'appareil, et, de l'autre, avec une cheminée d'appel ; de telle sorte que la flamme du foyer, circulant à travers ce tuyau comme à travers une cheminée ordinaire, échauffe le liquide que renferme la citerne et le porte rapidement à l'ébullition. Le reste de l'opération est identique avec ce que nous avons précédemment indiqué.

4° Quelques schistes alumineux, et notamment ceux de Whitby en Angleterre, diffèrent des minerais ordinaires par la quantité de magnésie qu'ils renferment, et qui ne s'éléve pas à moins de 1 pour 100. Transformée en sulfate, par l'oxydation du minerai, cette base rend impossible ou du moins trop dispendieuse l'application des citernes évaporatoires couvertes, généralement usitées. Pendant la concentration, en effet, le sulfate de magnésie forme à la surface du liquide une croûte solide que la chaleur ne pénétre que difficilement et qui, par suite, retarde d'autant l'échauffement et l'évaporation de la masse. Pour obvier à cet inconvénient, la concentration a lieu dans des cuvettes en plomb mesurant 3 mètres 50 centim. de longueur sur 1 mètre 50 centim. de largeur; ces cuvettes sont plus profondes à l'avant qu'à l'arrière et présentent, par suite, une pente prononcée ; leur profondeur moyenne est de 75 centim.; elles sont enchâssées dans une maçonnerie et chauffées par un foyer extérieur, dont la flamme est dirigée dans des carneaux placés sous la voûte en briques qui les supporte.

### BREVETAGE ET PRÉCIPITATION DE L'ALUN EN FARINE.

On désigne sous le nom de *brevetage* l'opération consistant à mélanger la solution de sulfate d'alumine obtenue ci-dessus avec

un sel capable de le précipiter à l'état peu soluble sous forme d'alun pulvérulent ou *alun en farine*.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, deux aluns seulement sont utilisés par les arts, celui à base de potasse et celui à base d'ammoniaque. Pendant longtemps l'alun potassique fut exclusivement employé; l'Angleterre et l'Allemagne en font encore un usage presque absolu, et l'alun ammoniacal est peu répandu dans ces contrées; cependant on y fabrique en grande quantité un alun mixte formé d'un mélange d'alun potassique et d'alun ammoniacal. En France, au contraire, l'alun ammoniacal est à peu près le seul usité aujourd'hui. Du reste, les procédés de fabrication sont identiques dans tous les cas, la nature des produits employés pour l'effectuer varie seule.

Lorsqu'on veut préparer de l'alun potassique, on peut traiter la solution concentrée de sulfate d'alumine soit par du sulfate de potasse, soit par du chlorure de potassium. Si l'on emploie le premier de ces deux sels, il vient simplement s'ajouter au sulfate d'alumine pour donner l'alun, $Al^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3$; mais si l'on fait usage du chlorure de potassium, la formation de l'alun est nécessairement précédée par une double décomposition qui s'accomplit entre ce sel et le sulfate de fer que la solution renferme encore, double décomposition qui se traduit par la formation de quantités équivalentes de chlorure de fer et de sulfate de potasse. Celui-ci se comporte alors comme s'il avait été simplement ajouté à la solution, tandis que le chlorure de fer très-soluble reste dans la liqueur.

L'addition du sulfate d'ammoniaque ne présente aucune difficulté; ce composé vient, comme le sulfate de potasse, s'ajouter au sulfate d'alumine pour former l'alun ammoniacal, $Al^2O^3,3SO^3+AzH^4O,SO^3$.

Pour opérer le brevetage des lessives, il faut d'abord déterminer par un essai préalable leur richesse en sulfate d'alumine, puis les traiter par une quantité convenable de sel alcalin. Ces quantités varient suivant la nature du composé employé; le tableau suivant indique les quantités nécessaires pour transformer en alun 100 parties de sulfate d'alumine au moyen de chacun des trois sels dont nous venons de parler.

| | |
|---|---|
| Chlorure de potassium.............. | 43,5 parties. |
| Sulfate de potasse.................... | 50,9 » |
| Sulfate d'ammoniaque............... | 47,4 » |

L'alun produit par le brevetage est peu soluble, mais l'est ce-

pendant assez pour que le fabricant doive se préoccuper de n'introduire dans la solution de sulfate d'alumine que les quantités d'eau strictement nécessaires pour dissoudre le *flux* ou *précipitant*. On opère donc de la manière suivante : la lessive alumineuse est, après le dépôt du sulfate de fer, conduite dans de grandes citernes en pierres cimentées ou en béton, disposées dans des ateliers couverts, où on la laisse reposer jusqu'à ce qu'elle ait pris la température de 15° environ. Dans un bassin voisin on dissout, au moyen de l'eau bouillante, le composé alcalin, puis on mélange peu à peu la solution ainsi obtenue avec celle de sulfate d'alumine. Immédiatement l'alun commence à se précipiter sous la forme d'une poudre blanche, ténue et facile à laver. Au moyen de longs râbles en bois, on agite constamment, de manière, à conserver aux cristaux cette forme pulvérulente et à empêcher l'alun de se déposer en masses compactes. Lorsque la précipitation est complète, on décante l'eau mère et on la concentre au moyen de serpentins de vapeur dans des chaudières plates où on l'agite constamment avec des râbles en bois; un deuxième dépôt s'opère alors, et ce dépôt, farineux comme le premier, est, sous le nom d'*alun de deuxième jet*, réuni à l'*alun de premier jet*. Les eaux mères de cette deuxième précipitation rentrent ensuite dans la fabrication ou sont traitées pour l'extraction du sulfate de fer qu'elles contiennent encore.

### LAVAGE DE L'ALUN EN FARINE.

L'alun en farine, précipité dans l'opération précédente, imprégné de sulfate ou de chlorure de fer, se présente toujours sous la forme d'une poudre brunâtre qu'il est nécessaire de purifier avant de la soumettre à la cristallisation. Dans ce but, la poudre est jetée dans de grands cônes renversés en bois, faiblement bouchés à la partie inférieure, et dans lesquels la masse se débarrasse par filtration de la plus grande partie de la solution colorée qui l'imprègne.

Quelquefois, pour rendre ce lavage plus parfait, on mêle l'alun en farine avec une petite quantité d'eau aussi froide que possible. Après avoir bien agité de manière à mélanger les petits cristaux avec l'eau de lavage, on laisse écouler celle-ci, que l'on recueille et que l'on fait rentrer dans la fabrication, afin de ne point perdre les petites quantités d'alun qu'elle a pu dissoudre. Ce lavage doit même, dans quelques cas, être répété une deuxième fois.

L'alun est ensuite mis à égoutter dans les cônes ou trémies en bois dont nous venons de parler.

### CRISTALLISATION DE L'ALUN.

Après avoir parcouru les diverses phases que nous venons de rapporter, la fabrication de l'alun semble terminée; cependant il reste encore à accomplir une opération dont le but est de mettre ce produit sous la forme de cristaux que réclame le commerce. Cette opération s'effectue dans de vastes appareils et sur des quantités énormes de substance. L'alun en farine, bien égoutté, est porté dans de grandes chaudières en fonte doublées de plomb dans lesquelles circulent des serpentins de vapeur, puis on ajoute à la masse une quantité d'eau telle que la solution complète et bouillante marque de 40 à 50° à l'aréomètre de Baumé. Lorsque ce résultat est atteint, la solution chaude est dirigée au moyen de conduits dans des cristallisoirs placés à proximité. Ceux-ci, dont la forme toute spéciale est utilisée seulement dans la fabrication de l'alun, sont construits de la manière suivante : sur le sol de l'atelier, et en contre-bas de 10 centimètres environ, on construit une aire circulaire en briques parfaitement jointes. Sur cette aire, on dresse, à frottement de la partie droite, des douves mobiles en chêne s'appuyant les unes contre les autres par leurs petites faces, et constituant avec l'aire, construite sur le sol, un véritable cuvier sous forme de tronc de cône allongé. Ces cuviers sont de grandes dimensions et atteignent quelquefois plus de 2 mètres de hauteur. Quand les douves sont bien assemblées, on les serre fortement au moyen de cercles en fer, et si elles ne joignent pas hermétiquement, on les cimente avec un peu de plâtre cuit, mais cette précaution n'est pas souvent nécessaire.

Le cristallisoir étant ainsi dressé, et soutenu intérieurement par quelques solives horizontales, on y conduit la solution chaude d'alun. Bientôt celle-ci laisse déposer sur les parois une masse de cristaux octaédriques qui, au bout de quelques jours, ne mesure pas moins de 20 à 30 centim. d'épaisseur. La cristallisation une fois terminée, on laisse écouler l'eau mère au moyen d'une bonde placée à la partie inférieure, on fait sauter les cercles, on enlève les douves et l'on trouve dans l'intérieur un bloc annulaire de cristaux qui a épousé exactement la forme du cuvier, et ne pèse pas moins de 5 à 6,000 kilogr. Ce bloc cristallisé est brisé à coups de masse, puis soumis de la même manière à une deuxième cristallisation. Le produit obtenu de cette façon est ensuite débité à

la scie en gros pains rectangulaires d'alun qui sont livrés au commerce.

## V.—COUPEROSE VERTE OU SULFATE DE FER.

Deux méthodes sont employées pour la fabrication de cet important produit : l'une basée sur l'oxydation des pyrites au contact de l'air, l'autre sur la dissolution du fer au moyen de l'acide sulfurique.

La description détaillée que nous avons donnée plus haut de l'oxydation des schistes alumino-pyriteux nous permettra de ne point insister longtemps sur la première de ces méthodes, dont les procédés sont à peu près identiques à ceux que nous avons décrits.

Les minerais ferrugineux, utilisés pour cette fabrication, sont de composition très-variable ; tantôt ce sont des pyrites en masses ou en rognons sans mélange terreux que l'on soumet d'abord à une distillation permettant de recueillir, pour l'utiliser ensuite, l'excès de soufre qu'elles renferment ; tel est le cas le plus ordinaire dans la Suède, en Allemagne, etc. ; tantôt ce sont des pyrites pauvres en soufre qui, soumises à la distillation, ne fourniraient aucun résultat avantageux, mais que l'on calcine néanmoins pour les désagréger et les rendre plus perméables ; tantôt, enfin, les pyrites sont disséminées en filons ou en rognons de petite dimension au sein d'argiles noirâtres, ou dans les tourbes ou les houilles que l'on désigne sous le nom de pyriteuses ; cette dernière variété de minerais est exploitée, en France surtout, dans un grand nombre d'ateliers.

L'oxydation de ces différentes espèces de pyrites est conduite, sauf quelques variantes de détail, de la même façon que celle des schistes alumineux. Si la pyrite est pure, on l'entasse et on la mouille de temps en temps jusqu'à ce que, sous l'influence de l'oxygène atmosphérique, elle perde l'aspect métallique et se résolve en une poudre grisâtre de sulfate de fer. Si le minerai est terreux, on l'entasse encore, mais en le stratifiant avec des lits de combustible que l'on enflamme et qui, par la chaleur qu'ils communiquent à la masse métallique, activent son oxydation.

Lorsqu'au bout de plusieurs mois la sulfatisation est complète, on conduit la matière pulvérulente dans des citernes, où, soumise à un lessivage méthodique, elle fournit une solution marquant en général 30°. Cette lessive est ensuite concentrée au moyen de l'un quelconque des appareils que nous avons décrits, puis, lors-

qu'elle marque 40°, coulée dans les cristallisoirs. Ceux-ci sont formés le plus souvent de vastes citernes en pierres assemblées ou en béton; sur leurs bords s'appuient des poutres transversales percées d'un grand nombre de trous que traversent des perches verticales pénétrant dans le liquide. Au bout d'un certain temps, variable avec la capacité des citernes, le sulfate de fer se dépose en beaux cristaux verdâtres, tant sur les parois que sur les perches plongeant dans la solution. Quand on juge que le dépôt est terminé, on enlève l'eau mère que l'on fait servir à de nouvelles dissolutions, puis on entasse les cristaux pour les faire égoutter.

La couperose verte est également fabriquée aujourd'hui sur une grande échelle en faisant réagir l'acide sulfurique sur le fer. On prend, dans ce but, les tournures de fer partiellement oxydées que fournissent le tournage et le forage des outils en fer, et l'acide sulfurique étendu et impur que laisse comme résidu l'industrie de l'épuration des huiles. Cet acide, qui marque en général 12 ou 15° Baumé, est versé dans des chaudières rectangulaires à bords arrondis en fonte doublées de cuivre, et placées directement sur un foyer. Lorsque la température de l'acide paraît suffisamment élevée, on ajoute peu à peu les tournures de fer; celles-ci se dissolvent rapidement, et le dégagement de gaz hydrogène qui se produit par cette réaction entraîne dans la cheminée d'appel, au moyen de conduits spéciaux, les vapeurs infectes qu'engendrent les matières huileuses dont l'acide est encore imprégné. L'introduction des tournures de fer est continuée jusqu'à ce qu'elles paraissent ne plus se dissoudre; puis, une fois ce point atteint, on concentre la solution jusqu'à pellicule. On la coule alors dans une première cuve en bois doublée de plomb où, par le repos, elle laisse déposer la plus grande partie des impuretés qui la souillent; puis de là, dans une deuxième cuve de même nature où elle ne tarde pas à déposer, tant sur les parois que sur les bâtons que l'on y a plongés, des masses abondantes de couperose verte.

Ce sel peut, suivant son origine, présenter des variations notables dans sa composition. Préparé au moyen des pyrites, il renferme presque toujours une certaine proportion d'alun qui le fait spécialement rechercher pour la teinture; obtenu par l'acide sulfurique et les tournures de fer, il contient quelquefois un excès d'acide libre dont la présence est, suivant les emplois auxquels on le destine, un avantage ou un inconvénient.

## VI.—COUPEROSE BLEUE OU SULFATE DE CUIVRE.

Beaucoup moins répandu que le sulfate de fer, le sulfate de cuivre (*couperose bleue, vitriol bleu*) présente néanmoins une grande importance pour la préparation de certaines couleurs. Trois méthodes peuvent être mises en usage pour sa préparation.

1° La première, et la moins employée, consiste à faire subir aux pyrites cuivreuses un traitement analogue à celui qui permet de transformer en couperose verte les pyrites martiales. Dans ce but, la pyrite stratifiée avec du combustible est abandonnée à l'action oxydante de l'air, puis lessivée à la manière ordinaire. Quelquefois, comme à Marienberg, en Saxe, la pyrite est chauffée et remuée pendant douze heures dans un four à réverbère que traverse un courant d'air énergique ; projetée ensuite dans l'eau froide, elle fournit une solution qu'il suffit de concentrer jusqu'à cristallisation.

2° La production de ce composé a lieu plus souvent de la manière suivante : On prend de vieilles lames de cuivre hors d'usage, on les trempe dans l'eau de manière à mouiller leur surface, puis on saupoudre celle-ci d'une couche de soufre. Ainsi préparées, les lames sont portées dans un four de forme spéciale, où on les laisse quelque temps exposées à une chaleur rouge. Dans ces conditions, le soufre brûle, et, par sa combution, recouvre la surface des lames d'un mélange de sulfure et de sulfate de cuivre. Ces lames, chaudes encore, sont plongées dans un cuvier plein d'eau, qui retient les composés solubles, puis saupoudrées de soufre à nouveau, et soumises à un nouveau traitement. On continue ces calcinations successives jusqu'à ce que les lames soient complétement corrodées. Quant à la solution de sulfate, elle est évaporée dans une chaudière ordinaire.

3° Une autre méthode de fabrication du vitriol bleu consiste à traiter directement par l'acide sulfurique les planures et les rognures de cuivre que fournissent le tournage, le laminage, etc., de ce métal. Pour suivre cette méthode, on prend un cuvier couvert et construit en bois doublé de plomb ; dans ce cuvier on verse une quantité calculée d'acide sulfurique du commerce, dont on élève la température au moyen d'un serpentin de vapeur ; on projette ensuite dans cet acide, portions par portions, les planures de cuivre qui ne tardent pas à s'y dissoudre en produisant un dégagement abondant d'acide sulfureux que l'on utilise pour la fabrication des sulfites alcalins. Lorsque la solution

est suffisamment concentrée, on la coule dans un cristallisoir, où elle dépose, au bout de quatre ou cinq jours, une abondante cristallisation de sulfate de cuivre.

A cette méthode se rattachent différents modes de production dont la théorie est la même. C'est ainsi que l'affinage des métaux précieux produit aujourd'hui des quantités très-abondantes de sulfate de cuivre. (Voy. *Métaux précieux*, MÉT.) Le dérochage, le décapage des objets en cuivre, destinés à l'argenture et à la dorure, fournissent de même des liqueurs qui, par leur concentration, laissent déposer ce sel à l'état cristallisé. D'autres solutions encore, obtenues dans les différentes branches d'industrie qui s'occupent du travail des objets en cuivre, peuvent être utilisées de la même façon.

Sous le nom de sel de Saltzbourg, on connaît dans le commerce un composé cristallisé, formé d'un mélange de sulfate de fer et de cuivre, c'est-à-dire de couperoses verte et bleue. On obtient ce composé en mélangeant et dissolvant ensemble des quantités déterminées de chacun de ces deux sels. Par le refroidissement, la liqueur les laisse déposer à l'état de mélange intime. On distingue trois qualités de sel de Saltzbourg, dont la valeur est calculée d'après la quantité de sulfate de cuivre qu'elles renferment.

## VII.—COUPEROSE BLANCHE OU SULFATE DE ZINC.

Ce composé est désigné quelquefois sous la dénomination de *vitriol de Goslar*, du nom de la localité où il fut, pour la première fois, préparé sur une grande échelle pour l'extraction de l'acide sulfurique. Pour le fabriquer, on grille la blende ou sulfure de zinc, soit en tas, soit dans des fours à vif courant d'air ; la masse, grillée et sulfatisée par l'action de l'oxygène, est ensuite projetée, rouge encore, dans des réservoirs pleins d'eau, ou lessivée méthodiquement à la manière ordinaire. Les lessives ainsi obtenues et renfermant tous les sels solubles sont ensuite évaporées à cristallisation. Le sel brut est lavé avec le moins d'eau possible, puis fondu dans son eau de cristallisation. On enlève à ce moment toutes les impuretés qui, sous forme d'écume, remontent à la surface, puis on fait cristalliser en dissolvant dans l'eau chaude, si l'on doit livrer le sel au commerce, ou bien on évapore à sec, si celui-ci doit être employé à la fabrication de l'acide sulfurique fumant.

Le développement considérable qu'a pris, dans ces dernières années, l'emploi des piles de Bunsen, a donné naissance à une source nouvelle et importante de sulfate de zinc. Dans les grands

établissements de dorure, d'argenture, et, en général, de galvanoplastie, les solutions fournies par les éléments de piles dont on fait usage sont redissous dans l'eau ; la liqueur, concentrée ensuite et mise à cristalliser, fournit le sulfate de zinc.

## VIII.—USAGES DES ALUNS ET COUPEROSES.

Les usages des aluns et du sulfate d'alumine sont extrêmement nombreux. La teinture et l'impression sur tissus en font principalement un emploi considérable pour la fixation des couleurs ; l'alumine qu'ils renferment, précipitée en présence de certaines matières colorantes, les entraîne et donne naissance aux *laques* utilisées par la peinture et la fabrication des papiers peints. Les propriétés antiseptiques des aluns les font rechercher pour la conservation des gélatines, pour la préparation des peaux, etc.; ils servent encore pour l'encollage de la pâte à papier, pour l'épuration des suifs, etc. Enfin la médecine tire un parti précieux de l'alun potassique soit à l'état naturel, soit lorsqu'il a perdu, sous l'action de la chaleur, l'acide sulfurique qu'il renfermait ; elle le désigne alors sous le nom d'*alun calciné.*

La couperose verte est très-employée en teinture ; elle est la base de toutes les colorations noires et l'élément principal des encres à écrire ; la fabrication du bleu de Prusse, la préparation des cuves d'indigo en consomment des quantités considérables ; elle est également utilisée pour la désinfection, et nous n'avons pas besoin de rappeler l'application considérable qu'en fait l'industrie allemande pour la fabrication de l'acide sulfurique fumant.

La couperose bleue sert principalement à la confection de certaines couleurs arsénicales (vert de Scheele, vert de Schweinfurt), très-employées pour l'impression des tissus et la fabrication des papiers peints ; elle est recommandée pour le chaulage des blés ; elle constitue un caustique énergique employé en médecine, etc.

Le sulfate de zinc ou couperose blanche est loin d'avoir des usages aussi considérables ; à côté de sa transformation en acide sulfurique et oxyde de zinc, on ne peut guère citer que son emploi pour la désinfection, pour la fabrication de quelques couleurs à base de zinc, et enfin les services qu'il rend à la médecine comme caustique.

AIMÉ GIRARD.

# BLANCHIMENT

## I. PRINCIPE ET THÉORIE DES DIVERSES MÉTHODES DE BLANCHIMENT.

Le blanchiment a pour but d'enlever aux diverses fibres textiles : coton, lin, chanvre, laine ou soie, brutes ou tissées, les matières agglutinatives qui les colorent ou peuvent être un obstacle à la teinture. Les opérations par lesquelles on obtiendra ce résultat varieront, non-seulement avec la nature et l'origine de la matière à blanchir, mais encore avec sa destination. Elles seront, avec les substances d'origine végétale, toutes différentes de ce qu'elles doivent être pour celles d'origine animale. Avant d'entrer dans le détail des manipulations particulières à chaque cas, il convient d'indiquer rapidement leur marche générale, et d'expliquer les principales réactions auxquelles elles donnent lieu. Commençons par les matières d'origine végétale.

Le procédé de blanchiment le plus anciennement connu et qui est encore pratiqué dans beaucoup de localités, surtout pour le chanvre et le lin, consiste à étendre les tissus sur un pré. L'herbe doit être assez haute pour que l'air et la lumière puissent circuler librement au-dessous de l'étoffe que l'on a, de plus, soin d'arroser fréquemment de manière à la maintenir constamment humide. Si l'action simultanée de la lumière solaire, de l'air ozonisé et de l'eau est maintenue plusieurs jours, on remarque que le principe colorant se modifie, se change en absorbant l'oxygène en une résine soluble dans les alcalis étendus. Une série d'expositions sur le pré, alternant avec des lessives étendues et bouillantes, blanchit parfaitement le tissu.

Par ce procédé, les fils et les toiles exigent souvent plusieurs mois pour être convenablement blanchis; ils ne peuvent d'ordinaire être traités que pendant la belle saison. Enfin, de vastes prairies sont, dans les pays les plus fertiles, abandonnées aux toiles qu'il faut y tenir étendues tout l'été; elles sont perdues pour l'agriculture ainsi privée de productions qui pourraient vivifier les campagnes et y amener l'abondance et la richesse.

Vers 1785, Berthollet proposa un procédé permettant d'obtenir le blanchiment en quelques jours et de rendre à la culture les vastes prairies qui lui étaient autrefois uniquement destinées. Si cette découverte ne reçut pas de suite toute l'extension et le succès qu'elle méritait, s'il y eut des déceptions, des tentatives infructueuses, il faut les attribuer surtout à la routine et aux cabales des intéressés qui craignaient la concurrence, et souvent aussi à l'insuffisance des connaissances chimiques nécessaires pour appliquer avec intelligence les prescriptions de l'inventeur. Car, si simple que fût ce procédé, on ne pouvait se flatter de pouvoir l'exécuter sans être dirigé dans les commencements par une personne familiarisée avec les opérations de la chimie.

Ce nouveau mode de blanchiment consistait dans l'emploi du chlore en dissolution dans l'eau pour décolorer les fils et tissus de nature organique végétale. L'auteur ne se contenta pas d'en donner la pratique, il y joignit la théorie, et cette théorie est encore aussi exacte, aussi complète aujourd'hui qu'à la fin du siècle dernier. Nous verrons même qu'un grand nombre de perfectionnements, regardés comme récents, se trouvent en réalité indiqués dans le Mémoire de 1785. Berthollet reconnut bien vite que les dissolutions concentrées de chlore affaiblissent les tissus; aussi recommande-t-il les dissolutions étendues alternant avec les lessives alcalines. Il ajoute, d'ailleurs, qu'avant de faire agir le chlore, il convient de préparer la toile en la laissant tremper vingt-quatre heures dans de l'eau ou encore mieux dans de vieilles lessives pour en extraire l'apprêt ou *parou*, et de la soumettre ensuite à deux lessivages et rinçages destinés à dissoudre toutes les matières déjà rendues solubles par le rouissage et l'action de l'air. C'est encore lui qui remarque que les lessives, caustiquées partiellement par la chaux et maintenues bouillantes, sont plus actives sans être dangereuses, de telle sorte qu'on peut les employer moins concentrées et se procurer une économie notable de carbonate alcalin. Une économie non moins grande s'obtiendrait, Berthollet l'indique, en retirant la soude des résidus des lessives soit par évaporation et calcination, soit par tout autre procédé.

La plus grande affinité des matières colorantes pour la chaux que pour les alcalis ne lui échappe pas davantage, et il signale les inconvénients de l'emploi intempestif de cette base formant sur le lin un précipité qu'il est ensuite difficile d'enlever. Enfin il vit la possibilité de retirer des lessives une partie de la matière colorée en les traitant par la chaux.

« On devra, dit-il, vers la fin du blanchiment, passer au savon « noir, en frottant fortement avant la dernière lessive et la der- « nière immersion dans l'eau de chlore. On reconnaît que le « blanchiment est achevé quand, à la dernière lessive, les toiles « ne changent pas de couleur ; on expose alors une dernière fois « au chlore, et comme sur la fin du blanchiment ordinaire, on « passe les toiles dans du lait aigri ou dans de l'acide sulfurique « étendu, de même on passe les toiles dans une dissolution bien « étendue d'acide, et on observe que le blanc en devient plus écla- « tant. En sortant du bain acide, les toiles n'ont plus besoin que « d'être bien lavées, séchées et apprêtées à la manière ordinaire.

« Je cherchai, ajoute-t-il, à imiter les procédés du blanchiment « ordinaire, parce que je pensai que l'acide muriatique oxygéné « devait agir comme l'exposition des toiles sur le pré, qui seule « ne suffit pas, mais qui paraît seulement disposer les parties « colorantes de la toile à être dissoutes par l'alcali des lessives. « J'examinai la rosée, soit celle qui se précipite de l'atmosphère, « soit celle qui vient de la transpiration nocturne des plantes, et « j'observai que l'une et l'autre étaient saturées d'oxygène au « point de détruire la couleur d'un papier teint faiblement par le « tournesol. J'employai donc alternativement des lessives et « l'action de l'acide muriatique oxygéné, alors j'obtins des « blancs solides. »

Enfin, en un autre endroit :

« Lorsqu'on blanchit du lin sous forme de fil ou de toile, par « le moyen de l'acide muriatique oxygéné, cet acide perd de « l'oxygène, et les parties qui ont enlevé ce principe deviennent « propres à se combiner avec les alcalis. En répétant l'action de « l'acide muriatique oxygéné et celle des alcalis, toutes les parties « colorantes sont enlevées successivement et le lin devient blanc.

« Le blanchiment consiste donc à rendre, par le moyen de « l'oxygène, les parties colorantes qui sont fixées dans les fila- « ments du lin solubles par les alcalis des lessives, et l'acide « muriatique oxygéné fait avec plus de promptitude et d'énergie « ce qu'opère l'exposition sur le pré dans le blanchiment ordi- « naire. » (*Annales de Chimie*, t. VI, p. 242.)

Pour établir sur des données irrécusables cette théorie de l'action du chlore, il examine séparément les produits de l'action de l'air et de l'action du chlore et constate leur identité. Le fil écru étant chauffé avec une dissolution de potasse pure ou caustique, à une température qui approche de l'ébullition, lui donne une cou-

leur fauve foncée et en détruit la causticité. Si l'on fait une seconde lessive, les mêmes phénomènes se reproduisent à un moindre degré ; mais si le filament n'est pas encore épuré, il le sera par une troisième lessive, ce qui dépend, comme il est facile de le reconnaître, de la force et de la quantité de la liqueur alcaline.

« Dès que le fil est épuré, l'alcali, suffisamment étendu d'eau, « n'en éprouve plus aucune altération et ne produit aucun chan- « gement dans sa couleur.

« Qu'on passe alors ce fil dans l'acide muriatique oxygéné, dans « lequel il commence à avoir de la blancheur, et qu'ensuite on le « lessive, l'alcali perd de nouveau sa causticité et prend une cou- « leur foncée comme dans les premières lessives.

« Le fil de lin contient donc des parties colorantes qui peuvent « lui être enlevées immédiatement par les lessives, et d'autres qui « doivent éprouver l'action de l'oxygène pour être rendues solu- « bles ; et par cette action ces dernières acquièrent précisément « les propriétés de celles qui étaient solubles d'elles-mêmes dans « les alcalis, de sorte que l'acide muriatique oxygéné ne produit « pas dans ces matières colorantes un autre changement que celui « par lequel elles sont disposées naturellement à se dissoudre dans « les alcalis. » La dissolution se fait d'ailleurs mieux dans l'alcali caustique, que dans l'alcali carbonaté, dans des dissolutions concentrées que dans des lessives faibles.

Un mode de blanchiment aussi nettement exposé devait nécessairement convaincre tous les esprits éclairés, et triompher de toutes les résistances de la coterie et de l'intérêt. L'illustre Watt, qui avait assisté, dans le laboratoire de Berthollet, à quelques-unes de ses expériences, popularisa ce procédé à Glasgow d'où il se répandit bientôt dans toute l'Angleterre. MM. Bonjour et Constant réussirent, malgré bien des obstacles, à fonder un établissement près de Valenciennes. Bientôt Descroisilles monta le blanchiment au chlore à Rouen ; Welter en fit autant à Lille ; d'autres suivirent cette impulsion à Courtrai et dans toute la Belgique : partout où les indications de la science furent suivies, on obtint des résultats qui dépassèrent les espérances de ceux qui eurent le courage de lutter contre les préjugés et les cabales des blanchisseries intéressées à éviter toute concurrence.

Depuis Berthollet, on a remplacé le chlore liquide par le chlorure de chaux, dont le principe utile est l'hypochlorite qui se décompose sous l'influence de l'acide carbonique ou de tout autre acide, et agit à la fois par son oxygène et par son chlore. Celui-ci,

en décomposant l'eau, met en liberté de l'oxygène qui, à l'état naissant, opère avec la même énergie que l'oxygène ozonisé des prairies.

Quant aux substances d'origine animale, elles sont également imprégnées d'une matière agglutinative colorée que protégent soit des matières grasses comme dans la laine, soit des matières séreuses comme pour la soie. Le blanchiment de ces substances doit commencer par la saponification à l'aide de lessives alcalines des matières enveloppantes. Après ces lessivages, suivis de lavages à grande eau, viendra non plus l'action oxydante du chlore qui déterminerait la combustion et la destruction du tissu animal, autant que de la matière étrangère, mais une action désoxydante qui, altérant surtout la matière résineuse décolorera peu à peu les fibres sans les altérer. C'est ainsi que l'on traite la laine et la soie qui doivent rester blanches. Quant aux étoffes qui doivent aller à la teinture, on se contente de les lessiver sans les passer à l'acide sulfureux.

## II. BLANCHIMENT DES TISSUS DE LIN ET DE CHANVRE.

Le lin est une plante annuelle, cultivée principalement dans le nord de la France, en Russie, en Belgique et dans la Flandre. Sa tige peut atteindre un mètre et plus, elle est creuse, grêle et formée de fibres allongées ou de tubes minces réunis par une matière agglutinative et une résine insoluble. L'écorce porte le nom de *chènevotte*.

Le lin sert à la fabrication des toiles de batiste, des dentelles, etc.

Pour transformer la tige en fils souples et déliés (filasse) propres à la filature et au tissage, on doit détruire la matière gommo-résineuse, puis séparer les fibres centrales et la chènevotte; ces deux opérations constituent le *rouissage* et le *broyage*.

Comme le chanvre doit subir les mêmes transformations que le lin, pour servir à la fabrication des toiles, nous n'avons rien de particulier à en dire ici.

### ROUISSAGE.

Le rouissage a pour but de détruire les matières agglutinatives qui réunissent les fibres du lin ou du chanvre.

Les tiges cueillies, séchées et séparées des graines qui n'adhèrent pas après dessiccation, sont triées d'après leur longueur, leur grosseur et leur état de maturité; plus la plante est mûre, plus le rouissage doit se prolonger. Les bottes nouées sont exposées dans

des pièces d'eau stagnante ou courante, pendant un temps qui varie d'ordinaire de cinq à huit jours, suivant la température et la qualité du lin. Il se développe bientôt, sous l'influence de l'air dissous, une fermentation dont l'effet est de déterminer la dissolution de la matière gommeuse et le fendillement des chènevottes. C'est ce qui se reconnaît facilement à la couleur jaunâtre et boueuse que prend l'eau. Dans ce procédé, où la matière est superposée par couches, les parties inférieures commencent seulement à rouir quand les couches supérieures exposées à la température extérieure commencent déjà à s'altérer. Il faut donc une surveillance intelligente pour obtenir un travail parfait. On arrête l'opération dès qu'il se manifeste un commencement de fermentation putride, facile à reconnaître, quand on agit avec des eaux stagnantes, au dégagement gazeux et à l'odeur désagréable et insalubre des routoirs.

Les inconvénients de ce rouissage ont donné naissance à une foule de tentatives destinées à le supprimer : on a essayé de déposer le lin dans des cuves dont l'eau est ensuite portée par la vapeur à 32° environ ; la fermentation est rapide et l'opération terminée en soixante heures.

On a proposé d'arroser les tiges placées en tas, et d'aider le rouissage par l'addition d'un ferment. Quelques expérimentateurs ont employé la vapeur à diverses pressions; d'autres traitaient les tiges soit à froid, soit à chaud, par de la chaux délayée dans l'eau, ou par les solutions alcalines caustiques ou carbonatées.

Aucun de ces procédés n'a été adopté jusqu'ici ; peut-être les essais n'ont-ils pas été suivis avec assez de soin.

Les opérations mécaniques, que l'on a voulu substituer aux opérations chimiques du rouissage, ne peuvent enlever la matière agglutinative; celle-ci, intimement liée à la filasse, ne disparaît alors que par le blanchiment des toiles qui deviennent creuses et molles.

M. Rouchon a proposé un mode de rouissage à l'eau acidulée qui paraît donner de bons résultats. Les bottes, plongées dans l'eau mêlée à $\frac{1}{200}$ en poids d'acide sulfurique, y séjournent quelques instants, puis sont empilées, et cinq ou six heures après, arrosées avec de l'eau ordinaire; le lendemain matin on donne une nouvelle immersion dans le bain acide, suivie le soir d'un arrosage. On continue chaque jour les mêmes opérations jusqu'à parfait rouissage, en terminant par un rinçage à l'eau pure ou légèrement alcaline.

En Belgique et en Allemagne, dans les endroits éloignés d'eaux propres au rouissage, on expose le chanvre sur la terre, à l'action de la rosée et de la lumière. Sous l'influence de ces agents, il se produit une combustion lente de la matière gommo-résineuse, et au bout de quelque temps le chanvre est roui convenablement. Ce procédé exige beaucoup de précautions et de main-d'œuvre, si l'on veut que les différentes parties subissent également l'action de l'air et de la lumière.

Quel que soit le mode adopté, les bottes doivent, au sortir du routoir, être séchées à l'air ou dans un four, puis on sépare les fibres textiles des chénevottes au moyen de l'appareil appelé *broie*.

Le lin et le chanvre ainsi obtenus sont d'une couleur gris foncé, que le blanchiment a pour but de faire disparaître.

La matière qui colore le lin roui est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis; mais résinifiée soit par le contact de l'air, soit par l'action du chlore, elle devient, comme l'a vu Berthollet, soluble dans les lessives caustiques. Cette double opération, oxydation et dissolution du produit oxydé, exige une série de manipulations dont l'on ne comprendra l'importance qu'après avoir examiné la préparation des lessives et les conditions de leur efficacité.

## PRÉPARATION DES LESSIVES.

L'eau seule est sans action appréciable sur la matière colorante, elle n'opére sur elle aucune modification physique, son affinité chimique est d'ailleurs nulle. Mais dés qu'elle contient un alcali en dissolution, elle quitte son rôle passif pour entrer dans une activité physique et chimique parfaitement caractérisée et proportionnelle à son degré alcalimétrique d'une part, et de l'autre à la portion de matiéres colorantes qui a été convenablement modifiée par la chaleur, l'oxygène, etc. Elle dissout alors les principes acides salifiables et produit par suite une moindre adhérence entre les molécules agglutinatives. La lessive caustique employée n'a pas besoin d'être trop concentrée, car elle n'agit utilement que sur les matiéres prédisposées par des gonflements et des retraits successifs et répétés, produits tant par le rouissage que dans les autres manipulations. Il faut donc multiplier les opérations qui ont pour but de détruire la cohésion de la molécule colorante, et cela avec des doses d'alcali qui ont chaque fois pour limite l'altérabilité de la fibre ligneuse composant les filaments du lin.

Que si trop d'alcali caustique peut attaquer le tissu, on a remarqué que trop peu d'alcali, tout en dissolvant la matière colorante, contracte et énerve la fibre, ce qui rend la toile creuse, sèche, sans moelleux, ni brillant. On obtiendra de bien meilleurs résultats avec une lessive de carbonate de soude faiblement caustiquée. La portion non caustique gonfle la fibre au lieu de la contracter, et la prédispose à être spongieuse, douce, moelleuse et brillante.

En résumé, il faut une affinité progressive, et, à côté de la molécule agissant chimiquement, une autre molécule prédisposant par une action physique.

Les lessives ainsi préparées ont encore un autre avantage non moins important : elles sont très-fluides, et c'est une précieuse qualité pour les rinçages, sur lesquels il faut porter une attention extrême. De bons lavages sont une condition essentielle d'un travail parfait, d'où cet axiome : *Bien rincer, c'est bien blanchir.*

Pour obtenir ces lessives, on emploie le sel de soude à 80°, les cristaux de soude à 36° ou la potasse à 65°. Il faut dissoudre dans au moins dix fois le poids d'eau maintenue bouillante, afin que les écumes qui entraînent les matières étrangères se forment facilement, et puissent être enlevées. On achève la clarification avec un peu de lait de chaux qui ne produit pas de causticité sensible.

Cette liqueur est la lessive normale que l'on pourra réduire à 1 ou 2° Baumé, suivant les cas, et caustiquer faiblement avec 2 à 5 pour 100 de chaux en bouillie claire, ou fortement avec 15 à 20 pour 100 de chaux. 24 kilogr. de sel de soude et 8 hectol. d'eau marquent 1°,5 Baumé environ.

Quant à la durée des lessivages, il sera pour les lessives caustiques de 6 heures, quand on chauffe par la vapeur, et de 5 heures par chauffage à feu nu à double fond. Pour les lessives peu caustiques, il faudra 14 heures à la vapeur, 12 heures à feu nu.

La quantité de lessive nécessaire pour un coulage est d'environ trois fois le poids de la toile en écru ; mais en tenant compte de l'eau retenue par la toile, laquelle est au moins égale au poids du tissu, et aussi de l'eau résultant de la condensation de la vapeur introduite par le chauffage, on voit qu'il suffit de prendre un poids de lessive égal à 1,8 fois le poids du tissu.

La chaux, malgré son peu de solubilité, ainsi que celle de ses composés, agit avantageusement en produisant une sorte de tumescence qui prépare le tissu à s'oxygéner à l'air. Les dangers

d'un excès de chaux sont d'ailleurs nuls, grâce précisément à cette faible solubilité. Enfin, on emploira avec avantago un savon résineux à base de potasse qu'on appelle *pissavon* (poix-savon), et dont la préparation peut se faire de la manière suivante :

Les matières nécessaires sont : 50 kilogr. de potasse rendue caustique par 20 kilogr. de chaux, 25 kilogr. de résine de poix de Bourgogne ; 50 kilogrammes de galipot ; 25 kilogr. de savon vert.

Après avoir dissous la potasse dans l'eau bouillante, on ajoute la chaux délayée dans l'eau, en agitant ; puis, après repos, on fait passer la liqueur caustique dans une cuve où arrive un tuyau de vapeur. La masse de liquide obtenu ne doit pas être de plus de 5 hectolitres. Le galipot est alors concassé en fragments gros comme des œufs, on l'introduit peu à peu dans la lessive maintenue bouillante par la vapeur. On modère, d'ailleurs, l'introduction de la vapeur toutes les fois que la masse se boursoufle. La dissolution du galipot achevée (elle se fait en une heure environ), on ajoute par fragments et avec la même précaution la poix de Bourgogne. Au bout d'une demi-heure la dissolution est complète, il faut ajouter le savon, puis faire bouillir pendant encore une demi-heure. Le tout terminé, on a, en comptant l'eau apportée par la condensation de la vapeur pendant le chauffage, environ 8 hectol. d'un liquide savonneux très-fluide et doué de propriétés détersives très-remarquables.

APPAREILS.

Les appareils spéciaux qui servent au blanchiment sont peu nombreux. Nous allons les décrire sommairement.

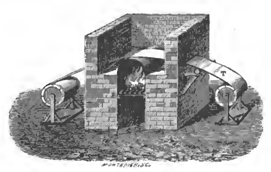



Fig. 273.—Appareil à griller les tissus.

1° *Appareil à griller les tissus.*—Beaucoup d'étoffes telles que les

tissus de coton, par exemple, doivent, avant le blanchiment, être débarrassées des filaments qui recouvrent leur surface et qui rendraient impossible une impression nette et délicate. Cette opération, connue sous le nom de grillage des tissus, s'exécute, en les passant avec une grande rapidité sur un demi-cylindre en cuivre porté au rouge. L'appareil se compose de deux cylindres à claire-voie R, R′; sur l'un est enroulée la pièce à griller; l'autre reçoit la pièce grillée; on donne un mouvement rapide à ce dernier cylindre, afin que la pièce rase avec une grande vitesse le demi-cylindre en cuivre, maintenu au rouge sombre pendant toute l'opération; l'appareil est muni de rouleaux en bois sur lesquels glisse l'étoffe T.

Au lieu d'employer l'appareil ci-dessus décrit, on grille très-souvent au gaz en passant l'étoffe à travers la flamme du gaz qui s'échappe par un très-grand nombre de petits trous percés les uns à côté des autres et en ligne droite, sur l'un des côtés du cylindre qui amène le gaz.

2° *Description du clapot.*—Cet appareil permet d'effectuer très-rapidement et très-également l'immersion des étoffes soit dans

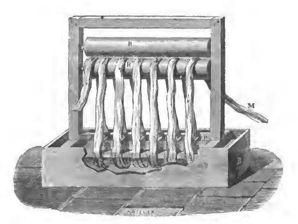


Fig. 274.—Clapot.

un bain acide ou alcalin, soit dans une rivière pour le rinçage. Le clapot se compose de deux cylindres de bois R,R′ roulant l'un sur l'autre et montés sur un bâti qui porte à sa partie inférieure une barre munie, de distance en distance, de longues chevilles

destinées à diriger le tissu. Les pièces montent et descendent un très-grand nombre de fois, ainsi que l'indique la figure ; elles peuvent être ainsi parfaitement trempées dans les liquides.

3° *Roue à laver.*—Pour les tissus très-fins, les mousselines par exemple, on emploie fréquemment, au lieu des clapots, la roue à laver, qui fatigue moins l'étoffe.

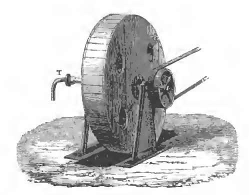



Fig. 275.—Roue à laver.

La roue à laver se compose d'un tambour divisé en quatre compartiments isolés et montés sur un axe tournant dans des coussinets qui reposent sur des poteaux en fonte. OO sont les orifices par lesquels on introduit le linge à laver. T, tube traversant l'axe et amenant l'eau dans les quatre compartiments de la roue. Les roues à laver ont ordinairement 1 mètre 75 centim. à 2 mètres de diamètre intérieur sur 75 centim. de largeur. Une force de 2 chevaux est nécessaire pour les mettre en mouvement. Huit à dix minutes suffisent pour laver les pièces introduites dans chaque compartiment.

4° *Cylindres compresseurs ou squeezers.*— Ils servent à enlever aux tissus la plus grande partie du liquide qui les imprègne au sortir des bains où ils ont séjourné quelque temps.

Les *squeezers* se composent de deux rouleaux en bois de bouleau R,R' d'environ 40 centimètres de longueur et 30 centimètres de diamètre. Le rouleau inférieur R' reçoit seul le mouvement d'une machine à vapeur ou d'une roue hydraulique ; un embrayage permet de le mettre en mouvement ou de l'arrêter à volonté. Un système de leviers V, V' presse d'un côté les coussinets

du rouleau supérieur et porte à son autre extrémité un contre-

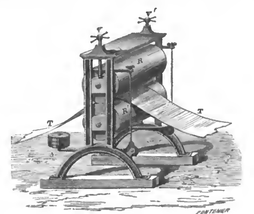



Fig. 276.—Rouleaux compresseurs.

poids qui permet de régler la pression qui s'exerce au contact des deux rouleaux.

5° *Cuve à blanchiment.*—Nous ne parlerons pas ici des différentes dispositions adoptées pour le lessivage des tissus. Les appareils imaginés dans ce but sont décrits avec tous les détails qu'ils comportent à l'article *Blanchissage* (BLA). Nous décrirons seulement,

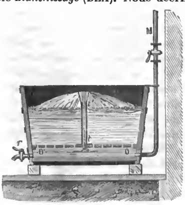



Fig. 277.—Cuve à blanchiment.

en quelques mots, la cuve dans laquelle on fait fréquemment bouillir les pièces imprégnées d'un lait de chaux. Cette cuve est en bois épais. A deux décimètres au-dessus du fond se trouve

une grille en bois OO sur laquelle on empile les pièces en ayant soin de les serrer le plus possible les unes contre les autres, de manière que le liquide les traverse bien uniformément. Pour éviter toute agitation du tissu et assurer une filtration bien régulière, les pièces sont recouvertes avec des toiles d'emballage sur lesquelles sont placées des lattes en bois assujetties au moyen de barres de fer. On achève de remplir avec de l'eau et on fait arriver la vapeur par M d'abord lentement, puis plus rapidement, de manière que l'ébullition commence au bout de trois ou quatre heures.

MANIPULATIONS.

La nature du lin, son mode de rouissage, le degré d'altération qu'a subi la matière colorante, sont autant d'éléments que l'expérience apprend à connaître, et dont il faut tenir compte dans le blanchiment. Mais ce qu'il y a de plus indispensable, c'est de connaître le poids des tissus que l'on veut soumettre aux réactions chimiques. Il faut d'ailleurs, avant toute opération sur la matière colorante, enlever le parement et les saletés apportées par le travail de l'ouvrier; c'est le but de la *macération*.

*Macération.*—Le parement est composé de matières amylacées, amidon ou farine, le plus souvent altérées par la fermentation. Pour enlever ces corps, on emploie d'ordinaire soit de vieilles lessives, soit de l'eau tiède, des mélasses, du son ou enfin de l'eau de chaux. Tous ces moyens, sauf le dernier, déterminent l'altération spontanée du parou, une fermentation alcoolique et acétique. Cette altération présente de graves inconvénients : elle est très-lente et peu régulière. Il est bien préférable d'employer l'orge germé qui, par sa diastase, transforme l'amidon en dextrine soluble. Il suffit d'en mettre 100 grammes par hectolitre d'eau à 35°, d'y plonger les pièces et d'élever lentement la température à 60°. On obtient ainsi, en 6 heures, un meilleur résultat qu'en 48 heures par les anciens procédés. Le tissu s'assouplit et se dégorge bien plus facilement de toutes ses impuretés, et devient plus apte à recevoir l'action des lessives.

Cette méthode est d'une innocuité parfaite; elle présente, enfin, un avantage unique, quand il s'agit de rendre l'éclat primitif du blanc à un tissu de lin apprêté, et partant revêtu de son empois et encollage. Les anciennes méthodes ne pouvaient donner le même résultat qu'au bout d'un temps très-long avec un travail très-pénible et souvent dangereux pour le tissu. Par l'orge germé, au contraire, on remanie très-rapidement et sans le moindre

inconvénient des toiles même très-profondément piquées de taches de moisissures.

Cette opération une fois faite, on procède *au blanchiment* proprement dit, dont nous partagerons les manipulations en plusieurs séries. Toutes les séries d'opérations ne seront pas nécessaires dans beaucoup de cas. On devra s'arrêter plus tôt ou plus tard, selon qu'il faudra, ou simplement dégrisonner les toiles écrues, ou leur donner divers tons blancs (blanc bourgeois, blanc de Senlis, blanc demi-lait, plein-lait); c'est du reste ce qui ressortira de l'exposé rapide que nous allons donner des manipulations successives.

*Toiles écrues à dégrisonner.*— Supposons d'abord que l'on veuille seulement dégrisonner des toiles écrues, ce qui se fait pour les tissus communs; on se bornera aux trois premières séries de manipulations suivantes :

1° Faire un premier trempage de la toile dans cinq fois son poids d'eau à 25°, dans laquelle on a délayé 4 pour 100 de chaux vive. Au bout de 24 à 36 heures, enlever les toiles et les rincer au rouleau.

Ensuite, exposition sur le pré pendant deux à trois jours, arrosages fréquents le premier jour, moindres les jours suivants, sans jamais laisser sécher.

Dans cette première série d'opérations, le tissu s'est fortement gonflé, le grain s'est relevé, l'alcali a fait passer la teinte écrue au ton jaune en dissolvant les mucilages. En même temps, la matière colorante tuméfiée est préparée à s'oxyder sur le pré.

Bien que les toiles restent alcalines après le rinçage, elles ne conservent aucune trace de chaux appréciable aux réactifs.

2° Deuxième trempage dans un bain d'eau à 35°, dans laquelle on a fait dissoudre du sulfure de calcium préparé, avec la chaux vive 3 pour 100 du poids de la toile et la fleur de soufre 1/4 du poids de la chaux, le tout humecté avec de l'eau bouillante et réduit en bouillie épaisse. Les toiles plongées au sortir du pré et demi-sèches sont retirées après vingt-quatre heures, rincées et exposées trois jours sur le pré avec arrosage comme précédemment. Dans ce second trempage, l'affinité de la chaux libre pour les principes colorants est surexcitée et peut s'exercer plus profondément, grâce à la présence du sulfure qui dissout la matière colorante oxygénée par suite de la première exposition sur le pré. Cette pénétration plus intime permet un effet décolorant plus prononcé à l'air.

3° Opérations semblables à celles de la première série. Troisième trempage au bain d'eau à 40° contenant 2 pour 100 de chaux vive. Rinçage au foulon. Exposition sur le pré, rinçage.

Les effets sont analogues à ceux de la première série ; on se dispense ici du soufre, afin de pouvoir sans inconvénient pousser plus loin les opérations et passer au chlore.

Si l'on ne veut que dégrisonner la toile, on séchera et donnera l'apprêt ; dans le cas où il faut arriver aux blancs, on passe à la quatrième série :

*Toiles écrues à faire blanc de ménage ou blanc bourgeois.* — Faire un trempage dans un bain de chlorure de chaux titrant 2° au chloromètre. Laisser les toiles sept à huit heures, en ayant soin de les mouliner deux fois pour que l'acide carbonique de l'air active et régularise la décoloration. Rincer ensuite parfaitement, et si le blanc est assez avancé, mettre à l'acide sulfurique étendu, pour rincer de nouveau, et neutraliser par une lessive tiède de cristaux de soude (1/4 de degré au plus). On rince encore, et il n'y a plus qu'à sécher et apprêter. Dans le cas où il faudrait pousser au blanc, on tremperait les toiles rincées au sortir du chlore dans un bain d'eau 1 1/2 pour 100 d'acide chlorhydrique ; et, après deux heures, les toiles enlevées et rincées seraient coulées dans une lessive de sel de soude à 2 pour 100 d'alcali, où l'on ajouterait, au bout d'une demi-heure, 250 grammes de savon blanc par hectolitre de lessive, puis l'exposition au pré compléterait la quatrième série d'opérations et donnerait un beau blanc bourgeois, même avec des toiles communes. Toutes ces manipulations exigent de quinze à dix-huit jours.

Si les toiles sont demandées en huit jours, on opère de la manière suivante :

On commence par un trempage de vingt-quatre heures au bain de chaux un peu tiède, suivi d'un rinçage au foulon et d'un passage aux rouleaux cempresseurs ou squeezers. On procède ensuite au coulage avec 2 pour 100 de sel de soude.

L'opération se conduit de la manière suivante : la lessive normale étant partagée en quatre portions égales, on commence par couler en filtrant avec le premier quart étendu d'à peu près toute l'eau nécessaire à un coulage. Au bout de deux heures, on ajoute le deuxième quart en filtrant et chauffant un peu pendant une heure ; on agit de même pour le troisième et le quatrième quart, ce qui exige environ cinq heures en tout. La température est alors

portée, d'abord à 70°, puis à l'ébullition, et maintenue environ quatre heures. On ne met pas tout l'alcali nécessaire en une seule fois, parce que la chaux, en se combinant avec la matière colorante, produit un composé insoluble qui, malgré le rinçage, adhère et fait corps avec la fibre du lin. Sa présence détermine, au contact de la lessive de soude, une causticité qui réagirait sur la fibre si la température était plus haute que 40° en commençant, et si le sel de soude qui se caustifie à son contact avait plus de 1/2 degré de densité. Il importe beaucoup d'observer cette prescription pour éviter tout danger.

Au sortir de cette lessive, le tissu est rincé au rouleau, puis trempé pendant deux heures dans l'acide muriatique et rincé de nouveau. Les toiles sont alors passées au bain de chlorure de chaux à 10°, à l'aide de l'appareil que nous avons décrit sous le nom de *clapot*, afin de les mettre plusieurs fois en contact avec l'air; on les abandonne ensuite pendant deux heures dans un bain de chlorure à 1°.

Il ne reste plus qu'à rincer, passer à l'acide, rincer encore et neutraliser par un bain à 1/4 pour 100 d'alcali suivi d'un dernier rinçage, ou mieux d'une exposition sur le pré avec arrosage et nettoyage. Les toiles sont ainsi très-bien dégrisonnées.

Pour aller jusqu'au blanc de ménage, on réitérerait le coulage à 2 pour 100 d'alcali en le rendant cette fois caustique par 10 pour 100 de chaux. Viendrait ensuite un rinçage, exposition sur le pré pendant une demi-journée, passage au chlore à 2°, à l'acide, à la soude, et enfin rinçage et séchage. On aurait encore un blanc plus avancé en ajoutant dans la lessive précédente 1 litre 1/2 de pissavon par hectolitre de lessive, coulant huit à dix heures, foulant et faisant de même les dernières opérations ci-dessus indiquées.

Les détails dans lesquels nous venons d'entrer nous permettent d'être très-rapide dans les opérations qui restent à décrire.

*Toiles écrues demi-fines à rendre blanc de Senlis.*— Premier trempage avec 3 pour 100 de chaux vive dans l'eau à 25°, durée vingt-quatre heures.—Premier rinçage simple et expéditif par rouleaux. — Première exposition sur le pré, deux jours, arrosages multipliés au commencement. — Acide muriatique au retour du pré, 1/2 d'acide pour 100 d'eau.—Deuxième rinçage aux rouleaux.— Deuxième trempage en chaux 2 pour 100, eau à 25°, durée vingt-quatre heures. — Troisième rinçage aux rouleaux. — Deuxième exposition sur le pré, deux jours, avec les mêmes soins. —

Acide muriatique tiède (25° en hiver).—Quatrième rinçage parfait aux squeezers.

Premier coulage, lessive légèrement caustique à 2 pour 100 de sel de soude et 15 pour 100 de son poids de chaux avec 1 litre 1/2 de pissavon par hectolitre de lessive; coulage à température modérée (75° au plus) pendant quatre heures, puis ébullition, filtration réitérée au début et quelquefois à la fin. Durée totale dix heures. — Cinquième rinçage aux rouleaux. — Troisième exposition, de trois jours, sur le pré; arrosages.

Deuxième coulage, à 1 1/2 pour 100 de sel de soude caustique à 10 pour 100 de son poids de chaux, même dose de pissavon. Durée dix heures. —Premier foulonnage.—Quatrième exposition sur le pré, deux jours. — Premier chlore faible à 2° prolongé huit heures (oxygénation facilitée par le moulinage).—Les bains de chlore doivent être de 15 fois le poids de la toile pour avoir sécurité complète, mais on peut opérer avec 7 à 8 fois le poids d'eau. — Premier rinçage, acide muriatique. — Sixième rinçage aux rouleaux. —Première neutralisation, 1/3 pour 100 d'alcali.

Troisième coulage, 1 1/2 pour 100 du poids de la toile et sel de soude avec 12 pour 100 de chaux. — Septième rinçage. — Cinquième exposition sur le pré. — Deuxième chlore à 1° 1/2, huit heures, moulinage. — Deuxième rinçage à l'acide muriatique. — Huitième rinçage.—Deuxième neutralisation.

Quatrième coulage, 1 pour 100 de sel de soude et 10 pour 100 de chaux. Durée cinq heures, sans rinçage.— Premier passage au rouleau dans le savon blanc, 1/4 pour 100 du poids de la toile mêlé à une lessive légère de cristaux soude.

Cinquième coulage, 3/4 pour 100 de sel de soude. Durée quatre heures. — Deuxième foulonnage. — Sixième exposition sur le pré, deux jours; arrosages. — Troisième chlore à 1°, huit heures. — Neuvième rinçage. — Premier lavage à l'acide sulfurique. — Dixième rinçage. —Troisième neutralisation. —Onzième rinçage. — Séchage. — Apprêts.

Ce traitement convient aux toiles cretonnes; ce n'est pas encore le demi-lait de Beauvais.

*Toiles demi-lait.* — Premier coulage, 2 pour 100 sel de soude caustique à 20 pour 100 de chaux, 1 litre 1/2 de pissavon par hect. de lessive; température de 60 à 75° pendant les six premières heures, et pleine vapeur pendant les quatre heures suivantes; filtration répétée. — Premier rinçage. — Première exposition sur le pré, trois jours; arrosages.

Deuxième coulage, 2 pour 100 de sel de soude caustique pour 10 pour 100 de chaux, 1 litre 1/2 de pissavon, même soin, dix heures. — Deuxième rinçage. — Deuxième exposition sur le pré; arrosages.

Troisième coulage, 1 1/2 pour 100 de soude caustique comme ci-dessus, 1 litre 1/2 pissavon, neuf heures. — Troisième rinçage, cette fois au foulon. —Troisième exposition sur le pré; arrosages.

Quatrième coulage, 1 1/2 pour 100 de sel de soude, 10 pour 100 de chaux, huit heures. — Quatrième rinçage. — Quatrième exposition sur le pré; arrosages. — Premier chlore faible à 2°, douze heures. — Premier rinçage à l'acide muriatique 1 1/2 pour 100, suivi d'un rinçage à l'eau, puis d'une neutralisation.

Cinquième coulage, 1 1/2 pour 100 de sel de soude, 5 pour 100 de chaux. — Cinquième rinçage. — Cinquième exposition sur le pré, deux jours. — Deuxième chlore à 1° 1/2, douze heures. — Deuxième rinçage à l'acide, suivi d'un rinçage à l'eau et neutralisation.

Sixième coulage, 1 1/2 pour 100 de potasse. — Premier frottage au savon ou foulage. — Premier demi-coulage, 1 pour 100 de potasse. — Sixième exposition sur le pré, deux jours.

Septième coulage, 1 pour 100 de sel de soude non caustique. — Septième rinçage. — Septième exposition sur le pré. —Troisième chlore à 1°.—Troisième rinçage acide. —Rinçage à l'eau.—Neutralisation, rinçage, puis enfin séchage et apprêt.

Il pourra arriver que par la nature du lin, du tissu, etc., on n'ait pas besoin d'arriver ainsi à la septième série d'opérations pour atteindre le demi-lait; c'est ce que l'expérience apprendra.

*Toiles plein-lait.*—Pour arriver au plein-lait il suffit de continuer les opérations de la manière suivante :

Huitième coulage, bain très-abondant de lessive à 1° de cristaux de soude, élever peu à peu la température à 100°, retirer de suite. — Huitième rinçage aux squeezers. — Quatrième rinçage avec acide muritiaque, rincer au rouleau.

Neuvième coulage, lessive à 1 1/4 pour 100 de potasse caustiquèe par 4 pour 100 de chaux et 1 pour 100 de soufre, six heures. — Premier frottage. — Deuxième foulonnage.—Huitième exposition sur le prè. — Quatrième chlore à 1°. — Cinquième rinçage acide. — Rinçage à l'eau. — Neutralisation. — Rinçage, puis séchage et apprêt.

Ici encore il pourra se présenter telle nature de lin qui permettra de ne pas dépasser la septième série de manipulations et

qui par suite rendra inutile la série d'opérations supplémentaires.

Les toiles de Cholet et de Westphalie sont traitées comme blanc de lait.

Le chlore n'est, comme on le voit, employé qu'après le quatrième coulage; c'est que les conditions nécessaires à l'emploi de cet agent ne se réalisent que graduellement par les modifications successives produites par l'alcali ; en le faisant agir plus tôt, on ne produirait aucun effet utile, tout en risquant d'altérer la portion de la fibre déjà privée de matière colorante. Il y a toujours sécurité et économie à préparer les toiles par des alcalisations répétées aux effets blanchissants du chlore.

L'emploi de la lessive de cristaux de soude, suivie du bain d'acide chlorhydrique après la septième série, a pour but la décomposition et la dissolution des sulfures et sulfates apportés soit par le sel de soude, soit par l'eau, et qui, adhérant aux tissus, leur donnent un ton blanc terne.

Les foulons ne doivent être employés que quand la toile est suffisamment amollie et assouplie. Quant aux frotteuses, elles ne doivent jamais être employées après un bain acide (ce qui se fait trop fréquemment), mais seulement quand la toile est ouverte et gonflée et quand les principes colorants ont été convenablement prédisposés à être expulsés.

L'emploi de la potasse, indiquée par le blanc de lait, n'est utile que pour les toiles très-difficiles à blanchir.

*Apprêts.*— La quantité d'eau qu'absorbe un tissu blanc sec, qui reçoit l'apprêt, est environ 1/3 de son poids. Il suffira d'ajouter à cette quantité d'eau 7 à 8 pour 100 d'amidon pour les apprêts très-forts, 5 pour 100 pour les apprêts intermédiaires, 3 pour 100 pour les apprêts faibles et 1/2 pour 100 pour les linges de table qui doivent être cylindrés; les nappes exigent 2 à 3 pour 100.

La fécule donne des apprêts moins transparents, moins fermes et moins pleins que l'amidon. La gomme donne des apprêts durs, mais diaphanes et brillants ; la dextrine, des apprêts souples, gras mais hygrométriques. Le mélange de gomme et de dextrine donne des apprêts brillants et doux. Le savon blanc jaunit, l'alun ajouté (3 pour 100 du poids de l'eau) donne du relief, la gélatine altère l'éclat du blanc.

Pour donner l'apprêt, il faut passer le tissu humide aux rouleaux, puis le passer de nouveau avec un apprêt à 3 pour 100 d'amidon. Enfin le sécher et le cylindrer à forte pression pour le passer de nouveau aux apprêts et le sécher. Le cylindrage entre

deux apprêts couche et fait adhérer tout le duvet, il aplatit de plus et fait rentrer les nœuds dans les mailles du tissu.

Pour terminer, on plie sur une longueur de 1 mètre en superposant les plis les uns sur les autres, puis on presse fortement et graduellement pendant douze heures; on déplie ensuite et replie, presse pendant six heures et roule. La pièce roulée est mise en cordon et papier.

*Batistes.*—Les lins qui servent à former la batiste sont généralement rouis de manière à éviter toute fermentation capable d'altérer la force et la couleur du lin; aussi la matière colorante reste-t-elle en plus grande abondance et doit-elle subir plus d'opérations, afin d'être amenée à se modifier par couches successives sans altération des fils qui composent le tissu. Aucune toile ne renferme d'ailleurs en proportion de son poids autant de parement mêlé de suif et d'axonge qui ne disparaissent que par des traitements réitérés. Les lessives doivent en outre être multipliées parce que l'on veut non-seulement blanchir les filaments, mais encore les affiner et leur donner une transparence qui augmente la richesse de ce beau tissu.

La macération doit être surveillée avec une attention toute spéciale. On emploie 120 grammes à 130 grammes d'orge germé par hectolitre d'eau tiède à 40°; on porte la température plus rapidement à 60°. La fermentation commence après cinq heures de trempage; elle s'active peu à peu, ce que l'on reconnaît au dégagement abondant de bulles de gaz; mais, au bout de vingt heures, le mouvement se ralentit, l'odeur vireuse du lin devient pénétrante; à une odeur houbloneuse succède une odeur aigre qui devient très-prononcée, puis cesse de s'accroître. Il faut veiller avec soin à ce que la fermentation ne devienne pas putride. Au bout de trente heures, on enlève les toiles et on les rince le mieux possible.

Premier coulage : 1 3/4 pour 100 de sel de soude, 15 pour 100 de chaux et 2 litres de pissavon. Arroser avec cette lessive lit par lit, filtrer rapidement et remettre dans la cuve; après avoir répété cette manœuvre pendant deux heures, chauffer légèrement et refiltrer ensuite deux fois. On réchauffe à la vapeur jusqu'à l'ébullition et on laisse la lessive se charger peu à peu de matière colorante; filtrer de nouveau pour déplacer la lessive et enfin chauffer à pleine vapeur pendant cinq heures. Pendant cette période, les matières colorantes bien préparées se gonflent, se tuméfient et deviennent aptes à s'oxygéner facile-

ment à l'air. — Premier rinçage : après dix à onze heures, verser de l'eau bouillante sur la batiste dans la cuve, pour bien enlever toutes les matières visqueuses ; on les sort et on les met le matin sur le pré. — Première exposition sur le pré, le matin, avec arrosage ; les enlever à deux heures de l'après-midi.

Deuxième coulage, 1 1/2 pour 100 de sel de soude, 15 pour 100 de chaux, 1 litre 1/2 de pissavon. — Mêmes soins que pour le premier coulage. — Exposition sur le pré.

Troisième coulage, 1 1/4 pour 100 de sel de soude, 10 pour 100 de chaux, 1 litre 1/2 de pissavon. — Mêmes soins que pour le premier coulage. — Exposition sur le pré.

Quatrième coulage, 1 pour 100 de sel de soude, 5 pour 100 de chaux, 1 litre 1/2 de pissavon. — Mêmes soins que pour le premier coulage. — Exposition sur le pré.

Cinquième coulage, 1 pour 100 de sel de soude, 2 pour 100 de chaux, 1 litre de pissavon. — Mêmes soins que pour le premier coulage. — Exposition sur le pré.

Sixième coulage, 1 pour 100 de sel de soude, 2 pour 100 de chaux, 1 litre de pissavon. — Mêmes soins que pour le premier coulage. — Exposition sur le pré.

Septième coulage, 4/5 pour 100 de sel de soude, 1 pour 100 de chaux, 3/4 de litre de pissavon. — Mêmes soins que pour le premier coulage. — Exposition sur le pré.

Huitième coulage, 1 1/2 pour 100 de sel de soude seul, suivi d'acide muriatique. — Mêmes soins que pour le premier coulage. — Exposition sur le pré.

Neuvième coulage, 4/5 pour 100 de sel de soude, 1 pour 100 de chaux sans pissavon. — Mêmes soins que pour le premier coulage. — Exposition sur le pré.

Dixième coulage, 4/5 pour 100 de sel de soude, 3/4 pour 100 ; addition de savon vert, à moitié de la durée du coulage. — Exposition sur le pré.

Onzième coulage, 4/5 pour 100 de sel de soude sans savon, puis premier chlore, premier acide muriatique ; quatre heures.

Douzième coulage, 4/5 pour 100 de sel de soude avec 1/2 pour 100 de savon vert, foulage aux pieds trois fois en six heures, 1/2 pour 100 de savon pour les trois fois. — Exposition sur le pré. — Rinçage.

Treizième coulage, 3/4 pour 100 de sel de soude, 1 pour 100 de chaux. — Exposition sur le pré. — Deuxième chlore à 1° faible. — Rinçage, acide muriatique.

Quatorzième coulage, 3/4 pour 100 de sel de soude, 1/2 pour 100 de savon, ajouté à moitié du coulage. — Deuxième foulage comme ci-dessus.

Quinzième coulage, 2/3 pour 100 de soude ou de potasse sulfurée. — Exposition sur le pré. — Troisième chlore 4/5°. — Rinçage, acide, neutralisations, frottage à la main par des femmes.

Seizième coulage, 1 1/2 pour 100 de cristaux de soude, 2/5 pour 100 de savon vert. — Exposition sur le pré, arrosage. — Deuxième frottage. — Rinçage.

Dix-septième coulage, 2/3 pour 100 de potasse perlasse.—Exposition sur le pré. — Rinçage. — Quatrième chlore 1/2°. — Rinçage, puis acide, rinçage.

Toutes ces opérations se succèdent de manière à ce que le réactif d'une opération ne puisse pas nuire au réactif des opérations suivantes ; c'est ainsi qu'on ne mettra jamais au chlore après une opération au savon, *et vice versâ*. Enfin les eaux employées doivent être d'une très-grande pureté. Ce blanchissage se fait en vingt-huit jours environ ; on pourrait le faire plus rapidement en chauffant toutes les lessives à l'ébullition, à la condition de diminuer le degré de causticité.

Le blanchiment des toiles demi-Hollande et de Beauvais, faites avec des fils à batiste, rentre dans la même catégorie de manipulations.

*Coutils d'Évreux.*—Les coutils d'Évreux, destinés à la fabrication des corsets, doivent présenter une roideur qu'on ne pourrait leur donner qu'à l'aide de l'apprêt, si on les blanchissait en étoffe ; mais alors l'aiguille ne pourrait les traverser facilement, aussi est-on obligé de blanchir les fils avant le tissage qui se fait à la main. Cette dernière opération s'effectue, d'ailleurs, dans des salles humides pour maintenir les fils très-souples, et on prend des soins extrêmes pour éviter la poussière et toutes les saletés qui pourraient ternir la blancheur du tissu.

## III. BLANCHIMENT DES TISSUS DE COTON.

Le coton est de la cellulose presque pure. On ne lui fait subir aucune opération avant de le filer ; il peut même être livré au tisserand sans autre préparation. Mais, au sortir de l'atelier de tissage, les étoffes de coton doivent être débarrassées non-seulement des substances qui préexistaient à la main-d'œuvre, mais encore de toutes celles apportées pendant le travail auquel ont été soumis les filaments. Les substances préexistantes

sont d'abord une résine soluble dans l'eau bouillante et dans les solutions alcalines ou acides, puis une matière incrustante, colorée et insoluble, mais qui, résinifiée par l'oxygène, devient soluble.

Les matières apportées par le travail de l'ouvrier, sont :

1° Le parement destiné à parer la chaîne sur le métier ; il est le plus souvent formé de farines fermentées, et peut contenir de l'amidon, de la dextrine, du gluten, de la gélatine et de la glycérine ;

2° Une matière grasse employée par le tisserand pour assouplir sa chaîne lorsque le parement s'est desséché ou lorsque les fils très-fins et de mauvaise qualité sont incapables de résister à la traction, au frottement de la navette. C'est une graisse très-commune que l'on fait couler en la fondant avec un fer rougi au feu. Elle tombe en gouttelettes inégalement répandues sur la chaîne où on l'étend avec une brosse. Cette matière, si elle n'était pas complétement enlevée avant l'action du chlore, empêcherait l'imbibition uniforme du tissu et occasionnerait des taches qu'il serait ensuite impossible de faire disparaître. Ces taches se reconnaissent sur le tissu blanc en ce qu'elles n'absorbent pas l'humidité atmosphérique, ainsi que le reste de la pièce, et sur les tissus teints par des tons plus foncés, dus à l'affinité plus grande de la matière graisseuse pour les substances colorantes ;

3° Un savon cuivreux, qui provient de l'action des matières grasses dont nous venons de parler sur les dents en cuivre du peigne. Ce savon, insoluble dans l'eau de chaux, est décomposé par l'eau acidulée qui, dissolvant l'oxyde de cuivre, met en liberté l'acide gras soluble dans les alcalis ;

4° Les saletés provenant de la main de l'ouvrier, les poussières, les matières terreuses et ferrugineuses, toutes matières qui salissent le tissu sans adhérer fortement et sont solubles dans l'eau bouillante.

Avant de soumettre les étoffes au blanchiment, il faut leur faire subir l'opération que nous avons décrite sous le nom de grillage des tissus. Le grillage opéré, on procède au blanchiment. Nous décrirons successivement les procédés employés dans les meilleurs ateliers de blanchiment de l'Alsace, de Rouen et de Saint-Quentin. Les pièces à blanchir sont cousues à la mécanique au bout les unes des autres. Nous supposerons, comme c'est le cas très-ordinaire, que l'on a réuni ainsi 500 pièces de 100 mètres. Il faut d'abord passer les pièces écrues à l'acide chlorhydrique marquant 1° à

1° 1/2 à l'aréomètre Baumé. Pour effectuer facilement ce passage à l'acide, on a disposé au-dessus de la caisse qui contient ce liquide un *clapot*, qui, ainsi que nous l'avons vu, permet d'effectuer très-rapidement et très-également l'immersion des pièces.

Au sortir de ce bain acide, les pièces sont empilées les unes sur les autres. On les laisse en tas pendant trois ou quatre heures, afin que l'acide les pénètre bien intimement. Au bout de ce temps, on lave à l'eau courante, à l'aide de clapots disposés au-dessus d'un cours d'eau. A ces opérations succède un lessivage : les pièces se chargent d'abord de chaux, en passant dans une grande cuve en bois remplie d'un lait de chaux assez épais. Au bord de ce cuvier se trouvent des squeezers qui ont le double avantage d'exprimer l'excès d'alcali qu'emporteraient les pièces et de faire pénétrer le lait de chaux dans toutes les parties du tissu dont les plis contractés au clapot disparaissent par suite de la pression.

Les tissus ainsi imprégnés de chaux arrivent dans la cuve à ébullition. Il faut maintenir cette ébullition pendant vingt-quatre heures consécutives.

Après ce lessivage, les pièces sont lavées deux fois de suite au clapot et abandonnent toutes les matières rendues solubles ou peu adhérentes par l'action prolongée de l'alcali. Le tissu est ensuite repassé à la chaux, ramené dans la cuve à ébullition où il ne reste cette fois que douze à quinze heures, et enfin lavé de nouveau deux fois de suite aux clapots.

Cette première série d'opérations terminée, on passe les pièces dans un nouveau bain d'acide chlorhydrique à 1° Baumé. Puis après avoir laissé les pièces sorties de l'acide empilées pendant trois ou quatre heures, on les lave aux clapots.

A ce lavage succède une ébullition dans une nouvelle cuve, où les pièces sont placées avec les mêmes précautions, mais dont le liquide est formé par une dissolution de 100 kilogr. de sel de soude pour 500 pièces d'étoffe.

Au bout de trois ou quatre heures, il faut remplacer la lessive de soude par une dissolution d'un savon résineux, composé avec 50 kilogr. de sel de soude et 125 kilogr. de colophane, et faire bouillir pendant quarante-huit heures.

Après ce temps, on fait écouler le savon et on en déplace les dernières traces par de l'eau froide, qui doit circuler pendant quelque temps. Vient ensuite une nouvelle dissolution de soude

contenant seulement 25 kilogr. de ce sel, et maintenue en ébullition pendant dix heures. Cette dissolution écoulée est remplacée par de l'eau froide.

Les pièces ainsi préparées sont très-propres à recevoir l'action blanchissante du chlore. On les passera au chlorure de chaux marquant 1/2° Baumé, pour les abandonner ensuite en tas pendant trois ou quatre heures, de manière que l'action du chlore, mis peu à peu en liberté et très-faible, puisse s'exercer efficacement et sans danger. Si le bain de chlorure de chaux avait été concentré, il pourrait se faire que l'acide hypochloreux, mis en liberté soit par l'élévation de température, soit par l'acide carbonique de l'air, attaquât le tissu dans les parties où il séjourne et y produisît de véritables trous.

On lave alors deux fois au clapot, puis vient un passage à l'acide suivi d'un lavage. Enfin dernier passage à l'acide et dernier lavage.

Les pièces seront alors d'un très-beau blanc ; elles doivent être lavées à l'eau de source azurée, puis portées à l'étendage pour être séchées à l'air libre, ou bien au séchoir sur des tambours chauffés par la vapeur qui enlève toute l'eau en quelques instants. Les bains acides font disparaître une teinte jaune, qui persistait malgré tous les traitements précédents. Indépendamment des oxydes de fer et de cuivre que les acides doivent enlever à la toile, indépendamment de la chaux à l'état de carbonate ou de savon qu'ils doivent extraire aussi, il est certain qu'ils détruisent ou dissolvent une matière organique jaune ou brune qui résiste aux alcalis et au chlore. Pour les tissus très-fins, comme pour les mousselines, au lieu de les passer au clapot on emploie la roue à laver qui fatigue moins le tissu.

Au sortir de la roue à laver, l'eau est extraite par un passage à travers les squeezers.

Les guingamps, tissés avec des fils préalablement blanchis, sont simplement lavés à grande eau, puis mis à bouillir avec un peu d'eau de savon, rincés, passés à un bain acide, et enfin soumis à un dernier rinçage à grande eau.

La série d'opérations que nous avons décrites pour le blanchiment des tissus de coton peut être remplacée par la suivante, qui n'en diffère, du reste, pas essentiellement. Nous supposerons toujours que l'on ait réuni les unes au bout des autres, par des coutures faites à la mécanique, 500 pièces de 100 mètres :

1° On les passe au lait de chaux dans une cuve à clapot, au

sortir de laquelle elles sont mises à bouillir dans une chaudière où elles restent vingt-quatre heures. Viennent ensuite les opérations suivantes :

2° Laver aux clapots à la rivière ;

3° Passer à l'acide chlorhydrique à 2° dans la cuve à clapot sans empiler ;

4° Laver aux clapots à la rivière ;

5° Faire bouillir pendant vingt-huit à trente heures avec un bain de savon résineux formé de 125 kilogr. de sel de soude et 12 kilogr. 500 gr. de colophane ;

6° Remplacer le savon résineux par de l'eau pour laver le tissu ;

7° Passer aux clapots ;

8° Lessiver dans une dissolution de 25 kilogr. de sel de soude maintenu douze heures en ébullition ;

9° Passer aux clapots ;

10° Passer au chlorure de chaux à 1/2° et empiler les pièces ;

11° Donner un bain d'acide chlorhydrique à 2° et empiler ;

12° Passer aux clapots ;

13° Sécher à l'air ou sur les cylindres à vapeur.

Quand il s'agit de blanchir des calicots ou toiles de coton devant servir comme linge de ménage ou à divers autres usages, les opérations sont un peu différentes. On commence par bien mouiller aux clapots en rivière, puis faire bouillir avec le savon résineux, formé comme nous l'avons expliqué ci-dessus; et après l'ébullition on remplace la dissolution de savon par de l'eau qui rince le tissu sans le déplacer. Vient ensuite un passage aux clapots qui précède le passage au chlore à 1° avec empilage. On passe encore à l'acide à 2° et on empile. Un dernier passage au clapot permet de donner un apprêt à la fécule et de porter au séchoir.

### BLANCHIMENT DU COTON EN ÉCHEVEAUX.

Au lieu de blanchir ainsi les cotons en tissu, on peut les soumettre au blanchiment à l'état de fils; c'est le coton en pentes.

1° S'il s'agit de fils destinés à la fabrication de tissus communs, on fait subir un simple débouillage à l'eau bouillante pour le bien mouiller, puis un passage au bain de chlorure à 3/4° pendant deux heures dans une cuve où le chlore est ensuite déplacé par de l'eau limpide, qui est elle-même remplacée par de l'acide chlorhydrique à 2°. Après ces opérations il suffit de rincer et faire sécher sur des perches.

2° Quant aux cotons destinés à faire de beaux tissus et de la

passementerie, on les mouille à l'eau bouillante, pour lessiver ensuite pendant douze heures à 6 pour 100 de sel de soude.

Les cotons bien rincés à l'eau courante sont passés au chlore à 1/4° et ensuite au bain acide à 1/2°. Vient après un passage à l'eau courante et une deuxième lessive à 3 pour 100 de sel de soude; l'ébullition est maintenue pendant huit heures. Puis rinçage, coulage au chlore à 1/2° pendant une heure. Remplacer le chlore par de l'acide chlorhydrique jusqu'à parfait dégagement du chlore. Dernier rinçage suivi d'un azurage. Enfin séchage sur les perches.

## IV. BLANCHIMENT DE LA LAINE.

Le blanchiment de la laine porte le nom de *désuintage*. Cette opération se fait souvent partiellement en baignant et savonnant le mouton avant la tonte dans une rivière ou un étang; on dit alors que la laine a été lavée à dos; quelquefois ce lavage est fait à chaud, après la tonte, par le marchand de laine, c'est le lavage marchand; le plus souvent le désuintage se fait en une seule fois et à fond par le fabricant, avant la mise en œuvre de la laine; nous ne décrirons que cette dernière opération.

La laine, en toison, n'ayant encore subi aucun apprêt, est enduite d'une substance grasse, onctueuse, d'une odeur forte qu'on appelle le suint. Cette matière est formée des produits de la transpiration modifiés par l'action des agents extérieurs.

D'après Vauquelin, le suint se compose surtout d'un savon à base de potasse, et d'un acide gras libre. A ces matières s'ajoutent de petites quantités de sels de potasse, acétate, carbonate, chlorure, un peu de chaux et une matière organique odorante, sans compter les poussières et les matières terreuses retenues dans le suint. Chose remarquable, la potasse existe dans le suint à l'exclusion de la soude.

La proportion de suint varie suivant la nature de la laine, elle est plus abondante dans la belle que dans la commune. La perte de poids au désuintage va jusqu'à 55 pour 100, pour les laines fines, mais seulement jusqu'à 36 pour 100 pour les laines grossières.

La qualité de la laine et la facilité avec laquelle on pourra la blanchir varient avec les troupeaux, et dans un troupeau avec les toisons; même dans une toison, il y a au moins cinq sortes de choix; ce qui exige, avant tout essai de blanchiment, une opération préliminaire appelée le *triage*.

Le triage consiste à mettre à part : 1° la laine provenant des flancs et des épaules, elle donne le plus beau blanc; 2° celle du ventre; 3° celle des cuisses; 4° celle du dos; 5° enfin, celle des extrémités.

*Désuintage.*—Bien que le suint, d'après sa nature, soit presque complétement soluble dans l'eau, l'expérience a démontré qu'il ne suffit pas de soumettre les laines à de simples lavages à l'eau courante. Les résultats que l'on obtiendrait ainsi seraient très-insuffisants. On arrive à de bien meilleurs résultats en laissant les laines dégorger pendant quelque temps dans une petite quantité d'eau tiède ordinaire ou même froide; le désuintage s'y effectue mieux que dans l'eau courante, parce que le suint en dissolution concentrée agit comme un véritable savon, et enlève les matières grasses qui adhèrent aux filaments.

Enfin la méthode suivante, généralement adoptée, conduit mieux encore au but qu'on se propose. Le succès en est bien plus rapide et plus complet. La laine est mise à dégorger, non dans de l'eau tiède seule, mais dans de l'eau additionnée d'un quart d'urine putréfiée, et portée à la température de 50° environ. Quinze à vingt minutes suffisent alors si l'on a eu la précaution de remuer lentement la laine avec une perche, en évitant une agitation trop rapide qui détermine le feutrage de la laine, et par suite la rupture des filaments dans le peignage et le cardage.

Cette opération terminée, la laine est placée dans de grandes corbeilles pour être rincée à l'eau courante. On ne pourrait remplacer dans l'opération l'urine putréfiée par de l'urine fraîche, car cette dernière étant acide, décomposerait le savon déjà tout formé dans le suint, tandis que l'urine putréfiée agit par son ammoniaque qui saponifie les graisses libres.

Il faut avoir soin de ne pas prolonger le séjour de la laine dans le bain ammoniacal, car les filaments seraient peu à peu altérés, gonflés, déchirés, et la laine aurait perdu son nerf.

La laine bien rincée est soumise au soufrage quand elle doit rester blanche.

*Soufrage.*—Pour blanchir par l'acide sulfureux, on suspend au moyen de perches, dans une chambre disposée à cet effet, la laine mouillée, et on allume du soufre dans une terrine. Il faut fermer alors la porte en collant sur les joints des bandes de papier, de manière à avoir une fermeture aussi hermétique que possible. L'acide sulfureux, formé par la combustion du soufre, est condensé par l'eau qui imprègne les filaments, agit sur la matière

colorante, et la blanchit. Au bout de douze heures, on ouvre la porte pour laisser échapper les vapeurs acides et permettre ainsi de pénétrer dans la chambre; les perches sont alors portées au grand air qui dissipe le reste de l'acide sulfureux.

Il est facile de disposer la chambre d'une manière plus avantageuse pour éviter les émanations délétères. A la partie supérieure du soufroir se trouve une ouverture munie d'un registre, destinée à la sortie du gaz; et au bas de la porte une autre ouverture plus petite que ferme en tout ou en partie une petite planche formant une véritable chatière permettant la rentrée de l'air destiné à la ventilation. Après l'inflammation du soufre, on ferme la porte et la petite chatière, en laissant le registre ouvert jusqu'à ce que la dilatation ait fait sortir une partie de l'air et de l'acide sulfureux; lorsque le soufrage est terminé, on ouvre entièrement le registre et peu après la petite planche de la chatière, pour que tout l'acide sulfureux et l'azote puissent s'échapper. Cette ventilation permet d'entrer dans le soufroir, et d'y travailler sans le moindre malaise.

Après le soufrage, la laine est rude au toucher; on lui rend sa douceur et sa souplesse primitives par un très-léger bain de savon.

Au lieu de blanchir la laine en toison, on peut la blanchir lorsqu'elle est déjà filée; on obtient dans ce dernier cas un plus beau blanc.

La laine filée (en écheveaux), ou les objets confectionnés (tricots, jupes, bas, couvertures, etc.), sont d'abord passés à la main ou soumis à une lessive. Pour cela on les empile dans une cuve en bois, garnie, à 15 cent. du fond, d'un grillage également en bois. On l'emplit ensuite d'une lessive à 5 pour 100 de sel de soude chauffée à 40°. Au bout d'une heure, ces objets enlevés sont portés sans être rincés au soufroir où ils restent pendant douze heures soumis à l'action de l'acide sulfureux. Cette opération est suivie d'un nouveau coulage avec une lessive à 3 pour 100 de sel de soude, après lequel vient un nouveau soufrage. Pour faire disparaître l'odeur du soufre, on laisse les objets submergés toute une nuit dans un bain d'eau acidulée par l'acide sulfurique, et marquant 2° à l'aréomètre de Baumé. Vient ensuite le rinçage à la rivière, et le séchage à l'air. On peut, comme précédemment, passer à l'eau de savon légère pour rendre à la laine sa douceur primitive.

## V. BLANCHIMENT DE LA SOIE.

La soie telle qu'elle sort du cocon peut être soumise au tissage sans préparation chimique préalable. Mais l'étoffe qu'elle fournit est terne, rude et plus ou moins colorée en jaune, suivant la nature de la soie employée. Il faut alors pour la rendre blanche, ou pour la livrer à la teinture, de même que pour lui donner l'éclat et la souplesse exigés par le consommateur, la soumettre aux diverses opérations du blanchiment qui ont le double but d'enlever la matière cireuse et de décolorer la matière jaune[1]. Ces procédés sont au nombre de trois. Ils diffèrent essentiellement, tant par la nature des opérations que par les résultats obtenus. Le choix entre ces procédés dépend surtout, comme nous le verrons, de l'emploi ultérieur que l'on veut faire de ces étoffes.

### BLANCHIMENT PAR LES ACIDES.

Ce blanchiment s'obtient en passant la soie dans un bain composé d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, mélangés dans la proportion de 20 d'acide nitrique pour 80 d'acide chlorhydrique. Ce bain doit être étendu d'eau jusqu'à ce qu'il marque 15 à 18° Baumé. Il faut le porter à une température de 30 à 35°. A une température plus élevée, de 45 à 50°, par exemple, l'acide azotique, loin de déterminer le blanchiment de la soie, lui donnerait une teinte de plus en plus jaune. Au bout de dix minutes de séjour dans ce bain acide, la soie, qui était d'abord d'une couleur jaune orangé, a passé peu à peu à une teinte verte qu'elle a bientôt abandonnée pour prendre le ton gris du calicot écru. C'est à ce moment qu'on enlève la soie pour la laver à grande eau. La matière bien remuée est alors disposée à prendre, sous l'action plusieurs fois répétée de l'acide sulfureux, une blancheur très-éclatante.

Le soufrage s'effectue en suspendant sur des perches la soie humide dans une chambre qui peut fermer hermétiquement. Une terrine, ménagée au milieu du plancher, peut recevoir 6 à 7 kilogr. de soufre qu'on enflamme. On bouche toutes les issues, et l'acide produit, absorbé par l'eau qui imprègne la soie, agit avec une très-grande énergie décolorante.

Au bout de douze heures, on ouvre la chambre de manière à renouveler l'air ; on passe la soie à l'eau contenant 10 pour 100

[1] Nous devons à l'obligeance de MM. Guinon, Marnas et Bonnet, de Lyon, les détails des divers procédés employés dans leur importante usine.

(du poids de la soie) de bicarbonate de soude ou de savon. Six ou sept soufrages, séparés par des lavages semblables à celui qu'on vient d'indiquer, sont souvent nécessaires pour atteindre au dernier degré de blancheur.

La soie, après le dernier soufrage, est d'un blanc mat. Elle est rude, cassante, complétement dénuée d'élasticité et, de plus, fortement contractée. Elle ne saurait produire par le tissage les étoffes solides, douces, moelleuses et brillantes. La soie à cet état ne supporte pas le pli.

On fait cesser cet état anormal par une opération appelée *assouplissage.*

L'assouplissage consiste à faire passer et repasser plusieurs fois la soie dans un bain d'eau bouillante jusqu'à ce qu'elle devienne spongieuse, molle et élastique, et que le brin de la soie soit bien ouvert et même très-légèrement plucheux.

Arrivée à cet état, la soie dénommée *souple* en teinture est propre au tissage ; elle peut subir l'action du polissoir et donne des tissus très-réguliers. Dans ces manipulations successives, la soie ne perd que 18 pour 100 de son poids primitif, tandis que nous verrons la perte s'élever dans le décreusage à 33 pour 100. Cette différence a fait supposer à plusieurs industriels que, dans le cas qui nous occupe, une partie seulement de la matière gommeuse était dissoute, tandis que la matière colorante et une partie des mucilages étaient simplement décolorés.

*Caractères de la soie souple.* — Cette soie blanchie aux acides, et appelée en fabrique *soie souple*, est reconnue aux caractères distinctifs suivants : elle est blanche, opaque, un peu rude au toucher, spongieuse et assez élastique; elle se disloque et se défile quand on exerce sur elle une traction trop considérable.

Cette soie souple est destinée spécialement à la fabrique pour l'exportation, pour les soies légères et les articles bon marché.

### BLANCHIMENT AU SAVON, DÉCREUSAGE OU CUITE.

Les manipulations sont d'une extrême simplicité; ce sont de plus celles qui donnent le meilleur résultat. Elles rendent la soie solide, élastique et propre à toutes les formes et moyens de tissage. Elles lui communiquent en même temps toutes les qualités de blancheur et d'éclat qui la font rechercher pour les étoffes de luxe.

*Dégommage.* — La première opération consiste à faire bouillir pendant dix minutes la soie grége dans un bain d'eau de savon

contenant 30 pour 100 du poids de la soie; cette quantité varie suivant les qualités des eaux; la proportion que nous venons d'indiquer convient très-bien avec les eaux du Rhône, de la Saône, du Furens et de la Seine. Pour cette opération, les écheveaux sont enfilés sur des perches ou lissoirs disposés horizontalement au-dessus de la chaudière; la partie immergée se dégorge peu à peu; le vernis et la matière colorante se dissolvent, on tourne ensuite les écheveaux sur les lissoirs de manière à ce que la partie primitivement hors du bain y trempe à son tour. Au sortir de ce liquide, la soie a perdu presque toute la matière gommeuse dissoute par le savon. Elle est devenue souple, douce, d'un blanc mat, légèrement opalin.

Une seconde ébullition dans un bain à 15 pour 100 de savon achève de faire disparaître les dernières traces de matière gommeuse; il faut retirer alors les écheveaux, les tordre à la cheville, les dresser et procéder aux manipulations suivantes. L'ensemble de ces deux opérations s'appelle le *dégommage*.

*Cuite.*—On place les écheveaux de soie dans des sacs ou poches en canevas grossiers qui peuvent contenir chacun de 12 à 15 kil. de soie dégommée. Ces sacs sont ensuite mis dans un bain d'eau bouillante contenant 15 pour 100 de savon (du poids de la soie). L'ébullition doit être maintenue pendant une heure environ. Il y aurait inconvénient à prolonger davantage cette ébullition pour un grand nombre de soies, qu'on appelle pour cette raison soies tendres : telles que les soies Cévennes, Piémont, Bengale, Mestoup, Brousse, etc. La soie ainsi cuite jouit de toutes les propriétés qui la font rechercher. Pour les soies qui doivent rester blanches, et auxquelles on veut par conséquent donner le blanc le plus parfait, on fait suivre la cuite d'un lavage, puis d'un soufrage analogues à ceux que l'on donne pour les soies souples; les autres soies sont lavées à l'eau de source convenablement azurée par l'indigo fin.

La soie perd dans le décreusage 25, 30 et 35, ou même 38 pour 100 de son poids primitif, suivant sa provenance. Les soies de France et d'Italie sont celles qui perdent le moins. Les Brousse, Perse viennent ensuite; les Bengale et Chine sont celles qui perdent le plus.

La soie cuite est seule employée pour les étoffes riches, d'un grand éclat et d'une solidité extrême. La chaîne et la trame sont alors de soie cuite. Dans les étoffes légères, la chaîne seule est en soie cuite et la trame en soie souple.

Pour les soies destinées à la fabrication des blondes et des gazes, le décreusage doit être moins complet, afin de laisser aux brins leur roideur naturelle. Il faut prendre pour cette fabrication les soies gréges les plus blanches, de Chine, par exemple ; les tremper dans l'eau pure ou faiblement savonneuse, puis les tordre et les soumettre au soufrage ; après deux séries d'opérations semblables, les soies sont convenablement préparées.

#### DÉCREUSAGE A LA SOUDE CAUSTIQUE OU DEMI-CUITE.

Ce décreusage économique n'est guère employé que pour la teinture en noir. Il donne peu de brillant à la soie et souvent attaque profondément la fibre ; il a besoin d'être surveillé avec un soin extrême.

L'opération consiste à faire bouillir la soie pendant une demi-heure au plus dans un bain contenant 12 pour 100 (du poids de la soie) de soude caustique. La soie, au sortir de ce bain, est lavée à grande eau, puis tordue et séchée. Les seuls avantages que l'on reconnaisse à ce procédé sont : économie de main-d'œuvre et de savon ; la perte ne s'élevant qu'à 12 pour 100. Mais en compensation, la soie est terne, cassante, profondément attaquée et n'a jamais l'aspect opalin qui la fait rechercher pour les étoffes de luxe.

### VI. BLANCHIMENT DU PAPIER.

C'est Chaptal qui a le premier signalé l'emploi du chlore pour blanchir les chiffons qui doivent servir à la fabrication du papier. Le procédé que l'on suit actuellement est basé sur les expériences qu'il publia en 1790. On commence par lessiver les chiffons de manière à enlever toutes les matières grasses et étrangères saponifiables par les alcalis. Ces chiffons, ainsi lessivés et ainsi rincés, sont soumis à l'opération du *défilage*, dont le but est de dissocier les fibres des divers tissus et de les mêler de manière à ce qu'elles présentent une masse homogène que l'on appelle le *défilé*. Le blanchiment du défilé s'effectue à l'aide du chlore qu'on peut employer soit à l'état gazeux, soit à l'état de chlorure de chaux en dissolution ; de là, deux manières différentes de procéder :

Pour blanchir au chlore gazeux, on place le défilé encore humide sur des tablettes disposées les unes au-dessus des autres dans une grande caisse dont la capacité doit être de 3 à 4 mètres cubes pour 500 kilogr. de chiffons. Cette caisse, en forme de parallélipipède rectangle, est d'ordinaire en bois résineux sec, d'une

épaisseur de 7 centim. environ, assemblé à double rainure et bien retenu par des traverses extérieures et des tirants en fer. L'intérieur, bien mastiqué à la céruse, est enduit d'abord d'une couche d'huile de lin chaude, puis de deux couches de couleur à l'huile. Une des faces latérales peut s'enlever à volonté pour l'introduction et la sortie des pâtes. Quand elle est en place, les joints sont lutés par des bandes de papier collé. Le gaz arrive par une ouverture percée à la face supérieure près d'une des extrémités; l'échappement de l'air et des gaz se fait par un tuyau partant également de la face supérieure, mais le plus loin possible de l'entrée du chlore.

La caisse pourrait être construite en pierres ou en briques avec revêtement intérieur en ciment romain ou en plaques de faïence. Le gaz est produit dans une tourille en grès, chauffée au bain-marie ou au bain de sable, et munie d'un tube en plomb qui amène le chlore dans la caisse. Pour blanchir 500 kilogr. de chiffons, il faut produire de 2 à 5 mètres cubes de gaz, suivant la nature de la pâte. Le défilé de coton blanc est celui qui en absorbe le moins, le coton écru, les fils fins en absorbent un peu plus; viennent ensuite les gros fils non cirés, les toiles neuves bises, puis les toiles grossières et enfin les cotons de couleur foncée. La décoloration n'est jamais absolue, elle est d'autant plus incomplète que les chiffons étaient plus foncés. Dans le blanchiment au chlorure de chaux, la dose varie de 8 à 10 kilogr. de chlorure sec pour 500 kilogr. de chiffons. Le mode d'emploi le plus simple consiste à le réduire en bouillie pour le verser ensuite dans la *pile* vers la fin du *défilage* ou au commencement du *raffinage*. Le blanchiment des chiffons défilés se fait très-lentement, l'acide hypochloreux ne se dégageant que sous l'influence de l'acide carbonique de l'air. On peut hâter son action par l'addition d'un acide plus énergique, tel que l'acide sulfurique; mais cet usage entraîne de graves inconvénients, quand il n'est pas surveillé avec attention; il en résulte fréquemment un affaiblissement rapide des fibres.

Dans ces derniers temps, M. P.-Firmin Didot a imaginé un procédé très-efficace et ne présentant aucun danger. Il consiste à faire passer dans le bain qui contient les chiffons et le chlorure de chaux un courant d'acide carbonique pris dans la cheminée d'un foyer en combustion; on arrive ainsi à blanchir cinq, sept et jusqu'à dix fois plus rapidement que par les procédés ordinaires sous la seule influence de l'acide carbonique de l'air. Il résulte

une très-notable économie de la possibilité de blanchir ainsi une très-grande quantité de chiffons avec un petit nombre d'appareils à blanchissage.

Un autre mode de blanchiment du défilé au chlorure de chaux consiste à blanchir par bains; il exige, comme pour le gaz, des appareils spéciaux : un réservoir pour les dissolutions que l'on prépare d'avance, et des bassins servant aux bains et placés un peu plus bas que le réservoir. Ce procédé est moins employé que les précédents; nous n'entrerons pas dans le détail de la disposition des appareils, il nous suffira de dire que le défilé reste environ six heures dans le chlorure. Le liquide qui a perdu une partie de son pouvoir décolorant est ramené au degré voulu par l'addition d'une quantité convenable de chlorure sec dans un réservoir inférieur, d'où il est pris par une pompe et reversé dans le réservoir supérieur.

L'effet du chlore gazeux sur le défilé est plus énergique que celui des chlorures, mais ces derniers agissent plus intimement sur les fibres, tout en en compromettant moins la solidité.

Le défilé blanchi est mis à dégorger dans l'eau contenue dans une *pile* disposée à cet effet; s'il n'est pas suffisamment blanc, on le soumettra à un nouveau traitement par les mêmes procédés.

### BLANCHIMENT DES ESTAMPES, LIVRES, ETC.

C'est encore à Chaptal que l'on doit l'emploi du chlore pour rétablir les gravures et imprimés altérés par les agents atmosphériques. Des estampes dégradées, à tel point qu'on avait de la peine à en distinguer le dessin, ont été réparées de manière à paraître neuves. De vieux livres salis par cette teinte jaune qu'y dépose le temps peuvent aussi être si bien blanchis qu'on les croirait sortant de la presse. Pour les estampes, Chaptal se contentait de la simple immersion dans l'eau de chlore. Lorsqu'il est question d'un livre, il emploie le procédé suivant, dont nous empruntons la description au rapport de Berthollet[1] : « Il a fait construire un cadre en bois qu'il assujettit à une hauteur convenable, et après avoir décousu le livre il en place les feuilles séparées entre des liteaux de bois très-minces, qui sont soutenus par le cadre et qui ne laissent entre eux qu'un intervalle de deux lignes; il met deux feuilles dans chacun de ces intervalles et il les assujettit avec deux petits coins de bois qu'il enfonce entre les

[1] *Annales de Chimie*, t. I, p. 70.

liteaux contre lesquels ces feuilles se trouvent ainsi pressées. Il introduit ensuite la liqueur, et après deux ou trois heures il enlève le cadre avec les feuilles et il les plonge dans l'eau froide. Par cette opération, non-seulement les livres sont rétablis, mais le papier en reçoit un degré de blancheur qu'il n'a jamais eu. Cette liqueur a encore le précieux avantage de faire disparaître les taches d'encre à écrire qui trop souvent déprécient les livres ou les estampes. »

BLANCHIMENT DE LA CIRE, DE L'IVOIRE, DES HUILES, COLLES, ETC.

Le blanchiment, soit par l'air et la lumière, soit par l'acide sulfureux ou le chlore, s'applique encore à un grand nombre de substances. Nous allons en donner quelques exemples :

*Cire.* — La cire brute qui est jaune peut se blanchir très-bien au chlore, ainsi que Berthollet l'a démontré ; mais beaucoup de fabricants trouvent que la cire en devient cassante, et quelques-uns disent qu'elle retient du chlore ; ils préfèrent la réduire par fusion et refroidissement brusque, en rubans très-minces qu'on étend sur des châssis en toile exposés à l'action simultanée de la rosée et des rayons solaires. La matière colorante se détruit peu à peu à la surface des rubans. On refond la cire pour la rubaner de nouveau et la soumettre à un deuxième blanchiment.

*L'ivoire et les os jaunis* peuvent reprendre facilement leur couleur blanche. Il suffit de les brosser avec de la pierre ponce calcinée et délayée dans l'eau, puis de renfermer les pièces encore humides sous un châssis en verre que l'on exposera à l'action des rayons solaires.

*L'huile de palme*, celle *de lin*, naturellement jaunes, sont décolorées par l'action combinée de l'air et de la vapeur d'eau à 100°.

L'acide sulfureux est employé pour blanchir *la colle de poisson, la gomme adragante* et *les pailles* qui servent à la confection des chapeaux. Il enlève *les taches de fruits rouges* et *de vin* sur le linge et les vêtements.

L. TROOST.

# BLANCHISSAGE.

## 1. GÉNÉRALITÉS SUR LE BLANCHISSAGE DU LINGE.

L'opération du blanchissage est d'une extrême importance, elle coûte chaque année à la France plusieurs centaines de millions, aussi ne doit-on négliger aucune des améliorations dont elle est susceptible. Toutes les questions qui se rattachent à l'étude et à la pratique du blanchissage domestique ou industriel ont vivement préoccupé depuis soixante ans les hommes les plus éminents, parmi ceux qui ont à cœur le bien-être des individus et le maintien de l'hygiène publique. Savants, industriels, spéculateurs, tous ont apporté à la solution de ces questions leur savoir et leur expérience. Il nous suffira de citer Chaptal, Cadet de Vaux, Curaudeau, Berthollet, Bosc et Montgolfier.

Dans ces derniers temps, l'État lui-même, sur l'initiative éclairée de M. Dumas, a pris sous son haut patronage les études sérieuses qui ont conduit à la création des lavoirs publics. Grâce aux sacrifices considérables que le gouvernement s'est imposés, une impulsion puissante a été donnée pour l'organisation et l'extension de ces établissements, qui intéressent à un si haut degré le bien-être de toutes les classes de la société.

Les efforts tentés jusqu'ici par les particuliers, et les encouragements donnés par l'État ont peu à peu amené des améliorations importantes, mises à profit par les industriels instruits et pratiques qui ont examiné avec une attention sérieuse et persévérante cette question, où les connaissances physiques sur l'application de la chaleur trouvent une place si considérable. Ces procédés ne sont malheureusement pas assez généralisés. Le linge de nos ménages est encore presque tout entier blanchi par le mode long, coûteux et insuffisant, employé dans nos villes depuis plusieurs siècles. La plupart des blanchisseurs sont restés servilement fidèles à la vieille routine. Leur persévérance semblait, d'ailleurs, bien souvent justifiée par l'insuccès de ceux qui, dépourvus des notions physiques et chimiques nécessaires, se sont livrés à des essais ruineux.

Nous croyons donc utile de passer ici rapidement en revue les

diverses opérations du blanchissage, en indiquant les modifications successivement apportées, les avantages et les inconvénients des systèmes successivement préconisés et abandonnés, et terminant par la description des appareils qu'une expérience de plusieurs années déjà a permis d'adopter dans la plupart des grands établissements.

### OPÉRATIONS QUI CONSTITUENT LE BLANCHISSAGE.

Le blanchissage consiste en plusieurs opérations successives :

1° *Le triage*, qui a pour but de séparer le linge à blanchir en plusieurs catégories, suivant son degré de finesse et ensuite par degré de malpropreté ;

2° *Le trempage*, ou imbibition à l'eau froide. Cette opération se fait d'ordinaire dans des baquets; elle a pour but de débarrasser le linge des matières solubles dans l'eau, qui peuvent l'imprégner ;

3° *L'essangeage*, destiné a enlever tout ce que l'eau de savon aidée de frictions peut dissoudre ou détacher. On s'aide de battoirs qui nuisent à la solidité du linge;

4° *Le coulage*. Il consiste à faire passer à travers le linge une dissolution alcaline, obtenue à l'aide de la soude, de la potasse ou de la cendre. Il a pour but la saponification ou l'émulsion des corps gras qui salissent le linge ;

5° *Le lavage* ou *savonnage*, destiné à enlever à l'aide du savon les dernières taches qui ont résisté au coulage ;

6° *Le rinçage*, débarrasse le tissu de l'eau de savon qui l'imprègne. Après le rinçage vient l'azurage ou passage au bleu, qui doit neutraliser la teinte jaune, et lui substituer une teinte blanche plus agréable à l'œil ;

7° *Le séchage*. Ainsi que l'indique son nom, il doit amener l'évaporation complète de l'eau qui mouille le linge. Après avoir été rincé, le linge a déjà perdu une partie de son eau par l'égouttage ;

8° *Le repassage*, précédé souvent, pour les linges fins, de l'amidonnage, doit faire disparaître tous les faux plis et les rugosités du tissu. A cette dernière phase du blanchissage se rattachent encore le cylindrage, le calandrage, le pliage, le pressage, etc., opérations mécaniques dans le détail desquelles nous n'aurons pas à entrer.

Nous n'avons rien à dire de la première opération, le triage, dont l'utilité est évidente.

Dans le *trempage*, toutes les poussières, la boue, les matières

peu adhérentes se séparent lentement et tombent au fond des baquets. Ce premier nettoyage grossier se trouve achevé par l'essangeage qui, dans beaucoup de cas, n'est pas indispensable.

## II. LESSIVAGE OU COULAGE.

Le coulage est l'opération capitale du blanchissage. De la bonne direction de cette longue manipulation dépendent la beauté et la conservation du linge. Cette opération, mal conduite, détruit très-rapidement les étoffes les plus solides.

Le linge à blanchir contient, outre les matières solubles, dont nous venons d'indiquer le traitement, des substances insolubles, des corps gras ou résineux, les produits de la transpiration, etc. Toutes ces substances doivent être rendues solubles par l'action des alcalis qui les saponifieront.

Les produits de cette saponification sont, comme on sait, un principe sucré : la glycérine soluble dans l'eau et un savon alcalin non soluble, mais aidant à son tour à la dissolution ou à la division des matières grasses.

Les alcalis employés sont d'ordinaire le carbonate de soude (sel de soude du commerce), ou le carbonate de potasse. Ce dernier est le principe actif des lessives obtenues par le lavage des cendres de bois.

Pour que la saponification s'effectue d'une manière complète, il faut que la lessive reste étendue, et, après avoir atteint la température de 100°, soit maintenue un certain temps à ce degré. C'est ce qui résulte des recherches si remarquables de M. Chevreul, sur les corps gras, et ce que n'ont fait que confirmer les expériences plus récentes. Cette température a, suivant Curaudeau, un autre avantage non moins important, c'est de détruire dans toute la masse du linge les insectes et leurs œufs, ainsi que les miasmes délétères qu'il peut contenir.

S'il est indispensable de chauffer la lessive à l'ébullition, il n'est pas moins important de n'arriver que progressivement à cette température, car, ainsi que le fait observer Rouget de L'Isle : « Une des premières conditions d'un bon blanchissage, « c'est de ne pas chauffer le linge trop brusquement, parce qu'un « changement trop subit de température crispe le tissu, et coagule « les matières animales et albumineuses. »

Examinons maintenant les différents moyens à l'aide desquels on a essayé de remplir, plus ou moins complétement, ces conditions essentielles.

Tous les procédés connus jusqu'ici peuvent se grouper autour de six types :

1° Lessivage par coulage ordinaire ;

2° Lessivage par affusions produites par la pression de la vapeur;

3° Lessivage par circulation continue de la lessive ;

4° Lessivage par la vapeur ;

5° Lessivage dans la lessive chaude sans coulage ;

6° Lessivage par affusion à des températures graduées (coulage perfectionné).

LESSIVAGE PAR COULAGE ORDINAIRE.

Ce procédé, le plus ancien, le plus défectueux, est encore, ainsi que nous l'avons dit, le plus communément employé, tant dans les maisons particulières que chez les blanchisseurs forains, dont le travail ne s'exerce jamais sur une grande échelle. Il a l'avantage incontestable de l'économie de première installation, et la routine le protégera longtemps encore.

Dans cette méthode, le cuvier est muni à sa partie inférieure, au-dessous de la grille en bois, d'un robinet destiné à l'écoulement de la lessive qui a traversé le linge. Celui-ci est recouvert d'une grosse toile appelée *charier*, sur laquelle on place les cendres qui doivent fournir le carbonate de potasse. Dans la même salle, et à côté du cuvier, se trouve une chaudière où l'on chauffe l'eau nécessaire. Cette eau, puisée à l'aide d'une poche à queue ou d'un seau est versée sur la cendre dont elle dissout l'alcali, traverse peu à peu le linge et descend dans le double fond. On la reçoit en ouvrant le robinet dans des seaux, pour la réchauffer dans la chaudière et la reverser sur le charier. Cette opération dure de quinze à vingt heures.

Ce procédé a plusieurs inconvénients graves : 1° il exige un temps très-long, des soins continuels, et un travail très-pénible; 2° la quantité de lessive, et partant d'alcali employé, doit être très-considérable, puisque la chaudière doit en être toujours presque pleine pendant qu'une autre portion traverse peu à peu le linge; 3° le transvasement si fréquent de la lessive, les surfaces présentées par le liquide déterminent l'évaporation d'une grande quantité d'eau, et partant la dispersion de près des trois quarts de la chaleur fournie par le combustible, dont un tiers est ainsi consommé en pure perte ; 4° le dégagement considérable de vapeurs, qui remplit l'atmosphère de la salle où l'on opère, dégrade les murs et les plafonds, fatigue la poitrine et les yeux

des femmes employées au coulage, outre que leurs mains sont rongées et rendues très-douloureuses par leur contact fréquent avec la lessive chaude; 5° la température de la lessive, refroidie par le linge, n'est jamais de 100° dans les parties moyenne et inférieure de la cuve, et partant, la saponification des matières grasses reste incomplète; aussi beaucoup de taches exigent-elles dans le lavage l'emploi d'un excès de savon qui augmente la dépense.

La nécessité de remédier à tant d'inconvénients a conduit à des perfectionnements importants : Quelques blanchisseurs ont placé le cuvier plus bas que la chaudière; dans cette disposition, on remonte à l'aide d'une pompe la lessive accumulée dessous la grille en bois. Un tube à robinet permet de ramener la lessive chaude à la surface du linge.

Curaudeau a amélioré la construction des foyers : il a imaginé de placer le cuvier, terminé par sa grille en bois, sur la chaudière en tôle ou en fonte; au centre de cette chaudière est disposée une pompe pour élever la lessive au fur et à mesure qu'elle est redescendue et réchauffée.

Ces améliorations, quelque considérables qu'elles soient, ne remédiaient pas aux principaux défauts que nous avons signalés; aussi a-t-on cherché de nouvelles dispositions.

## LESSIVAGE PAR AFFUSIONS PRODUITES PAR LA PRESSION DE LA VAPEUR.

Le principe de ce mode de coulage, imaginé par Widmer de Jouy, consiste à forcer la lessive, à l'aide de la pression exercée par la vapeur sur sa surface libre, à s'élever dans le tube placé au milieu du cuvier, et à se déverser sur le linge. Ce résultat peut être obtenu, soit en plaçant le cuvier sur la chaudière qui contient la lessive, soit en l'en séparant; enfin, la chaudière contenant la lessive peut être la même que celle qui produit la vapeur ou en être distincte.

Examinons successivement les principaux appareils dans lesquels on a employé ce procédé, nous reconnaîtrons alors les avantages réels qu'il présente et les inconvénients graves qui l'ont fait abandonner.

Le premier appareil construit se compose d'une chaudière métallique A, sur laquelle est monté le cuvier en bois B, dont le fond est formé d'un grillage de même matière. La lessive est placée dans la chaudière, le linge est entassé dans le cuvier au-dessus de

la grille et ferme la chaudière. Dès que l'eau est amenée à l'ébullition, la vapeur n'ayant pas d'issue s'accumule à la surface du

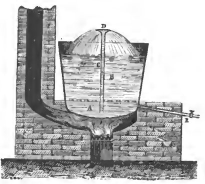


Fig. 278.—Appareil de Widmer de Jouy pour le lessivage.

liquide, et acquiert bientôt une tension suffisante pour le forcer à s'élever dans le tube central C, plongeant presque au fond de la chaudière, et terminé à sa partie supérieure par un champignon conique D, contre lequel le liquide se projette pour se déverser uniformément à la surface du linge qu'il traverse en retournant à la chaudière; cette circulation dure environ six heures. Un robinet de vidange E permet de retirer le liquide à la fin de l'opération.

Dans ce premier appareil, il y avait encore grande perte de chaleur par l'évaporation du liquide à la partie supérieure de la cuve qui restait ouverte ; d'autres inconvénients résultaient de la mauvaise disposition du foyer, dont la chaleur n'était pas suffisamment utilisée.

Des perfectionnements successifs furent apportés par Bardel, Descroisilles fils, J. Laurie, René Duvoir, Guxon, Ducoudun et Gay.

Dans l'appareil de J. Laurie, de Glascow, le cuvier est à double fond, et monté sur la chaudière. Un registre, mis en mouvement par une tige, permet au liquide de descendre par un tube recourbé, muni d'une soupape, qui empêche le liquide de remonter par ce tube. La modification essentielle consiste dans la pompe aspirante, disposée latéralement, et destinée à élever la lessive et à la projeter sur un disque, d'où elle se répand en nappe à la surface du linge, tant que la vapeur n'a pas une ten-

sion suffisante. Dès que cette tension est acquise, le liquide monte spontanément par le tube latéral, ouvre les soupapes et détermine une circulation continue.

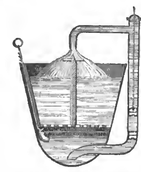


Fig. 279.—Appareil de Laurie pour le lessivage.

Dans ce procédé, la lessive arrivait à des températures successivement croissantes, mais elle avait l'inconvénient de n'atteindre 100° que sur la fin de l'opération, d'où résultait une saponification incomplète.

La lessive se refroidit toujours en descendant dans le cuvier, dont le fond ne s'échauffe que bien difficilement. Dans presque toute la durée du lessivage, ce système ressemble au coulage ordinaire, perfectionné par l'addition d'une pompe.

René Duvoir a séparé la chaudière du cuvier.

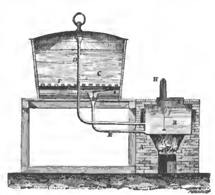



Fig. 280 —Appareil de René Duvoir pour le lessivage.

Son appareil se compose d'un fourneau fixe A, dans le massif duquel se trouve placée la chaudière B, communiquant avec le

cuvier C, par deux tubes, dont l'un D projette l'eau sur le champignon pour le déverser sur le linge dans la chaudière où elle doit se réchauffer.

Le cuvier est fermé à sa partie supérieure par un couvercle suspendu à un contre-poids par une corde passant sur deux poulies fixes. Le fond du cuvier est, comme toujours, formé d'une grille en bois F.

La vapeur qui se forme dans la chaudière presse le liquide et le force à monter dans le tube D, pour se déverser sur le linge; quand le liquide est monté, le flotteur *g*, glissant le long d'une tige verticale, presse l'arrêt qui le termine et ouvre la soupape à air H. Dès lors, la lessive, poussant le clapet du tube E, redescend dans la chaudière, soulève le flotteur et referme la soupape à air; l'équilibre se rétablit bientôt, et le clapet se refermant, la liqueur se réchauffe et reproduit la vapeur qui doit de nouveau chasser la lessive de la chaudière.

Dans le système dit Ducoudun, le générateur de la vapeur est distinct du récipient qui contient la lessive. Cette lessive, d'abord froide, est peu à peu échauffée par la vapeur et forcée ensuite, par la pression, à monter dans le tube central du cuvier d'où elle redescend dans le récipient après avoir traversé le linge. Des soupapes et robinets convenablement disposés rendent intermittente l'ascension du liquide.

M. Gay a modifié l'appareil de Ducoudun, de manière à en faciliter la manœuvre.

Dans tous ces appareils, l'étoffe qui se trouve autour du tube central est fortement chauffée et souvent altérée.

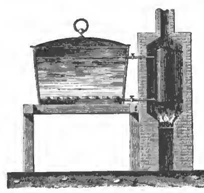
Dans le premier appareil et dans celui de Duvoir, le liquide est projeté bouillant sur le linge et recuit les taches en les rendant presque indélébiles. L'appareil de Ducoudun exige beaucoup de place et entraîne à beaucoup de dépenses. Ces appareils ont été successivement abandonnés dans les établissements où l'on se préoccupe de la conservation du linge, en même temps que du blanchissage parfait.

#### LESSIVAGE PAR CIRCULATION CONTINUE.

Ce procédé est d'une disposition très-simple, et on en a essayé l'application dans plusieurs hôpitaux de Paris, mais il a dû être abandonné, parce qu'il présente des inconvénients que l'on saisira facilement.

L'appareil se compose d'une cuve et d'une chaudière B, de même

hauteur, et placées l'une à côté de l'autre. Elles communiquent par deux tubes horizontaux situés l'un vers le fond, l'autre à quelques centimètres au-dessous du couvercle. La chaudière et la cuve


Fig. 281.—Appareil à lessivage par circulation continue.

doivent être remplies de lessive jusqu'au-dessus du tube supérieur. Le liquide échauffé s'élève, passe par le tube supérieur, et après s'être refroidi en traversant le linge, retourne à la cuve. Des robinets permettent de régler convenablement ce passage du liquide. Les inconvénients de cette disposition consistent dans l'emploi d'un grand excès de lessive, puisque la cuve et la chaudière doivent en être remplis; de là dépense considérable d'alcali et de combustible; enfin la température reste toujours insuffisante pour une bonne saponification des corps gras. Appliqué successivement par Schopper et Hartmann, par Darcet, Decroisilles père, Chevalier, il a été toujours et partout reconnu insuffisant.

### LESSIVAGE A LA VAPEUR.

Ce mode de lessivage présente en apparence tous les avantages de la simplicité, de l'économie et de la conservation du linge.

Imaginé par Chaptal, il a été soumis à l'expérience par Bosc, Roard, Cadet de Vaux, Curaudeau, Bourgeron, de Layre, et enfin par mademoiselle Mercier, sous le nom de Charles et C^e^.

Dans ce procédé, le linge, au lieu d'être trempé à l'eau froide, est soumis à une macération dans la lessive froide, avant d'être placé dans le cuvier fixé au-dessus de la chaudière. La vapeur d'eau, formée dans cette chaudière, perce à travers le linge par des jours que ménagent de nombreuses baguettes de bois placées contre la surface intérieure de la cuve, ou juxtaposées de manière

à former de petits tubes verticaux autour desquels on a tassé le linge. La vapeur pénètre successivement toute la masse, en élève la température, détermine la saponification des corps gras par la lessive qui imprègne le linge, et s'écoule condensée avec la lessive, dont le linge se trouve complétement débarrassé au bout de peu de temps. L'opération est alors terminée.

Ce système présente, sous le rapport de l'économie de temps et de combustible, les mêmes avantages que celui où le liquide est élevé par la pression de la vapeur. On a trouvé aussi un avantage à ce que la lessive salie qui s'écoule ne repasse pas sur le linge; mais nous avons déjà dit que le savon alcalin formé aidait à la dissolution des corps gras, et que partant le prétendu avantage de cette méthode était complétement nul. Il y a d'ailleurs, ainsi que le signalait Bosc à la Société d'encouragement dès 1802, un grand inconvénient dans le contact de la vapeur brûlante avec le tissu non protégé par les alcalis. L'étoffe s'altère peu à peu, et sa solidité diminue plus rapidement que par tout autre système. On a remarqué, en effet, dit M. Herpin, que le linge blanchi de cette manière laisse échapper, lors du pliage, une poussière subtile formée de fibres désagrégées qui incommode beaucoup les plieuses et provoque chez elles une toux très-fatigante et presque continuelle. L'usure du linge travaillé à la mécanique est d'ailleurs plus grande que celle du linge à la main. Ces inconvénients deviennent tout à fait intolérables quand, faute de précautions minutieuses, des issues ne sont pas suffisamment ménagées à la vapeur qui, surchauffée, détermine une désagrégation immédiate du linge dont certains principes deviennent solubles.

Le lessivage à la vapeur, impossible en grand, peut être utilisé en petit à la condition qu'on en surveille la marche avec une attention soutenue, que le linge sale soit pesé exactement, que le dosage du sel de soude, réglé sur sa richesse et sa causticité d'après le poids du linge, soit fait avec une grande rigueur, et qu'enfin les quantités d'eau, la température et la marche de l'opération soient déterminées avec intelligence. Malgré toutes ces précautions le linge est souvent encore altéré.

#### LESSIVAGE DANS LA LESSIVE MAINTENUE BOUILLANTE SANS COULAGE.

Ce mode de lessivage, appelé système Sol, consiste dans l'emploi d'une roue à laver à claire-voie, tournant sur son axe dans un tambour où elle est enfermée. Nous avons déjà décrit la roue à laver à

l'article *Blanchiment*, nous n'aurons donc pas à y revenir en détail. La moitié inférieure contient la lessive maintenue en ébullition par la vapeur d'une chaudière voisine. La partie supérieure du tambour est pleine de vapeur. Dans le mouvement de la roue, le linge passe alternativement dans la lessive bouillante et dans la vapeur. M. de la Meilleraye emploie une grande caisse hexagonale formée de planches percées de trous, et tournant horizontalement autour de son axe. Cette caisse, placée sur une cuve pleine de lessive ou d'eau de savon, produit le savonnage en même temps que le lessivage. Ce procédé, très-employé en Angleterre, exige une grande quantité de liquide ; une chaudière séparée ne produit une saponification complète qu'à la condition d'une ébullition maintenue plusieurs heures et partant très-dispendieuse. On y a généralement renoncé en France. On a cherché à employer une ébullition courte avec exposition du linge sur le pré ; mais il résulte des observations de M. Niepce de Saint-Victor, que l'action de la lumière sur un tissu de coton ou de lin mouillé détermine une altération, une usure rapide, qui devient encore plus prompte si le tissu est imprégné d'une solution alcaline. Comme d'ailleurs le rinçage est généralement insuffisant pour enlever les dernières traces de la lessive, il n'est pas étonnant que le linge soit mis si promptement hors de service. Le séchage à l'ombre, ou mieux encore dans l'obscurité, contribuerait à sa conservation.

LESSIVAGE PAR AFFUSIONS A DES TEMPÉRATURES GRADUÉES.

Dans ce système de coulage perfectionné, MM. Bouillon et Muller ont cherché à satisfaire à toutes les prescriptions de la science. Bosc a, dès le commencement de ce siècle, reconnu, nous l'avons dit, que le contact de la vapeur brûlante détruit les tissus qui ne sont pas protégés par une couche humide d'alcali ; il a recommandé comme précaution indispensable d'alterner les arrosages avec l'action de la vapeur d'eau. Il fallait donc fondre deux méthodes en une seule, qui en réunît les avantages sans en avoir les inconvénients. C'est un résultat très-heureusement obtenu dans les appareils qui nous restent à décrire. Ces appareils sont fixes ou mobiles, suivant la grandeur et l'importance du lessivage à opérer. Les appareils fixes varient nécessairement suivant les dispositions locales. Comme leur principe est identique à celui des appareils mobiles, nous nous contenterons de la description de ces derniers, qui peuvent contenir

jusqu'à 300 kilogr. de linge sec. Ces appareils, figurés ci-dessous, ressemblent beaucoup, par leur forme, à ceux qu'avait imaginés Curaudeau.

Une chaudière A en tôle ou fonte, montée sur un fourneau en fonte, est surmontée d'une cuve B en tôle galvanisée ou en bois, fermée par le bas à l'aide d'une grille de bois C, par le haut à l'aide d'un couvercle analogue à celui dont nous avons parlé à propos de l'appareil Duvoir. La chaudière est divisée en deux compartiments superposés, par un disque métallique D concave vers le



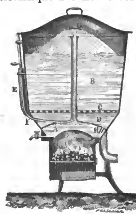



Fig. 282. — Appareil de MM. Bouillon et Muller pour le lessivage.

bas et placé au milieu de sa hauteur ; ce disque donne naissance en son milieu à un tube vertical qui s'élève jusqu'au bord supérieur de la cuve ; il présente latéralement un second tube qui descend jusque vers le fond de la chaudière. Une pompe E (aspirante et foulante), d'un mécanisme simple et d'une manœuvre facile, permet de puiser le liquide de la chaudière et de le refouler par le tube F dans l'espace annulaire compris entre le tube central et une enveloppe qui repose également sur le disque. Ce liquide, lancé contre le champignon G, se déverse à la surface du linge. Aussitôt que l'on a placé dans la chaudière la lessive qui doit monter jusqu'à la grille, et dans la cuve le linge convenablement empilé, on commence à chauffer, et de quart d'heure en quart d'heure on fait jouer la pompe pour arroser le linge de lessive à des températures successivement croissantes. Quand la température arrive à 50 ou 60°, des bulles de vapeur commencent à prendre naissance, et après avoir suivi la concavité du disque s'élèvent dans le tube central et projettent le liquide qu'il contenait

à la surface du linge. Ces affusions par entraînement, d'abord rares, deviennent de plus en plus fréquentes et sont formées de lessive à des températures qui ne tardent pas à atteindre 100°. A ce moment l'affusion se produit spontanément et d'une manière continue. En même temps que les tissus sont arrosés par le haut, la vapeur qui s'élève de la chaudière les pénètre par le bas et concourt à établir dans toute la masse une température uniforme. Un moment arrive où il s'établit une sorte de lutte entre le courant descendant de lessive et le courant ascendant de vapeur, lutte qui continue à détacher du tissu les matières saponifiées par l'alcali. La vapeur finit par triompher de la résistance du liquide dont elle entraîne une partie en se faisant jour tout autour du couvercle.

L'opération est alors terminée. Elle a duré au plus quatre heures, pendant lesquelles la mise en jeu de la pompe et l'entretien du feu sont les seuls soins que le surveillant ait à prendre.

Ces appareils remplissent évidemment la condition essentielle de tout bon lessivage, celle de ne soumettre le linge à l'action d'une lessive à 100° qu'après l'avoir arrosé de lessive à des températures successivement croissantes, depuis la température ordinaire jusqu'à celle de l'ébullition. La vapeur agit comme dans le deuxième procédé, pour élever la masse du linge à la température de 100°, mais elle ne présente pas les inconvénients que nous avons signalés dans ce procédé. Constamment refroidie par la lessive descendante, elle ne peut jamais dépasser 100° et n'agit que sur du linge protégé par la lessive. Aussi ce linge est souple, doux au toucher et se conserve facilement. Ce système réunit d'ailleurs des conditions d'économie de temps et d'argent considérables; la dépense pour le lessivage de 1,000 kilogr. de linge de diverses sortes est en moyenne de :

90 kilogr. de houille;
20 kilogr. de sel de soude.

On peut employer indifféremment le sel de soude, les cristaux de soude ou la lessive de cendres. La lessive ne doit jamais marquer plus de 3° à l'aréomètre de Baumé. L'essangeage du linge est supprimé; un simple trempage à l'eau froide suffit dans tous les cas.

Nous ne parlerons pas des appareils fixes ; le principe, comme nous l'avons dit, est identique, les dispositions seules varient suivant l'emplacement et l'importance de l'opération à exécuter. Une seule chaudière peut souvent être employée pour plusieurs cuviers. La chaleur perdue des fourneaux est d'ordinaire utilisée au chauffage de l'eau de lavage.

## III. LAVAGE OU SAVONNAGE.

Quoiqu'un bon lessivage prépare et facilite singulièrement le lavage du linge, cette opération n'en est pas moins la plus longue, la plus pénible et la plus dispendieuse des opérations du blanchissage. Elle se divise toujours en deux manipulations distinctes : dans la première, pour ainsi dire mécanique, on dégrossit le linge en lui enlevant toutes les parties les plus sales et les moins adhérentes; dans la seconde, qui exige un travail intelligent, on recherche chacune des taches qui ont résisté à la première de ces opérations, pour les enlever successivement. Beaucoup de machines, imaginées pour laver le linge d'une façon plus prompte et moins primitive que par les anciens moyens, sont restées sans résultat, parce que les inventeurs ont toujours voulu obtenir de la machine seule ce qui en partie ne peut se faire qu'avec l'aide de l'intelligence.



Fig. 283.—Aide-laveuse de MM. Bouillon et Muller pour le savonnage.

MM. Bouillon et Muller emploient avec succès une *aide-laveuse*, machine simple, fonctionnant toujours sous les yeux de l'ouvrière qu'elle remplace dans le travail le plus pénible (celui du dégrossissage), en agissant plus promptement, avec plus de perfection et en fatiguant infiniment moins le linge.

Ces aide-laveuses sont indistinctement mues mécaniquement ou à bras, par une action rotative ou directe : elles font office de bac à savonner et donnent place à deux ouvrières qui, après

avoir utilisé l'action de la machine, peuvent visiter le linge et compléter son lavage sans le déplacer.

Une petite chaudière à circulation qui s'adapte à l'aide-laveuse sert à chauffer économiquement l'eau de savonnage, et à la maintenir toujours à la température voulue. Le chauffage peut aussi se faire au moyen de la vapeur ou d'une circulation d'eau.

## IV. RINÇAGE ET ESSORAGE.

Le rinçage destiné à débarrasser le linge de l'eau de savon qui l'imprègne ne présente rien de particulier; il se fait dans des baquets et exige au moins deux fois autant d'eau que le savonnage. Il peut aussi se faire dans l'aide-laveuse sans difficulté, dans le cas où l'on n'aurait que très-peu de place. Le linge bien rincé est alors passé au bleu dans un baquet particulier pour remplacer la teinte jaune du linge par une teinte blanche plus agréable à l'œil.

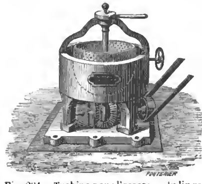


Fig. 284.—Turbine pour l'essorage du linge.

Après le rinçage et l'azurage, il faut extraire du linge toute l'eau que l'on peut en séparer avant de porter au séchoir. Le procédé le plus ancien, et encore le plus communément employé, consiste à tordre le linge pour l'égoutter. Ce procédé est très-nuisible à la solidité du linge qui se déchire très-fréquemment par une torsion mal ménagée. En employant des appareils semblables à ceux que l'on utilise pour le séchage des étoffes en pièce, on peut supprimer la torsion si désastreuse et enlever promptement au linge, sans l'user, 50 à 60 pour 100 de l'eau qu'il contient après le savonnage. Imaginons un tambour à axe vertical et dont toute la surface latérale est percée d'un grand nombre de petits trous ou formée d'une toile métallique. Plaçons dans ce tambour du linge humide et donnons à l'axe un mouvement de rotation rapide. La force centrifuge qui se développe, et tend à écarter les corps du centre de rotation, déterminera la séparation de l'eau qui, se détachant de l'étoffe, s'échappera à travers les orifices de l'enveloppe. Ces

indications rapides suffiront pour faire comprendre les détails de l'*hydro-extracteur* ou *essoreuse.*

L'essoreuse est mise en mouvement soit à bras, soit à l'aide de toute autre force motrice.

## V. SÉCHAGE.

Le linge égoutté par torsion ou à l'essoreuse doit être séché. Cette opération a pour but, comme son nom l'indique, l'évaporation des dernières portions d'eau que le linge retient. Le séchage peut se faire par l'air circulant librement ou à courant forcé, et à la température ordinaire ou à une température plus ou moins élevée. Le séchage à l'air libre consiste uniquement à suspendre le linge sur des perches ou des cordes, à l'extérieur ou dans des pièces dont l'air se renouvelle facilement; il est, de tous les modes de séchage, le plus généralement employé, parce qu'il est à la fois le plus simple et le plus économique. Dans les grands établissements, on peut employer des bâtiments trés-élevés construits en bois et à claire-voie. Cette disposition évite les inconvénients d'enlever rapidement le linge, quand il va pleuvoir. Le séchoir doit être placé dans un lieu découvert, être trés-élevé et permettre un libre accès à l'air par toutes ses faces.

Ce séchage présente l'inconvénient d'être très-irrégulier; il dépend de la température de l'air, de son état hygrométrique et de son agitation. Il est tantôt rapide, tantôt très-lent et quelquefois nul. Assez commode en été, il est souvent impossible en hiver. Le séchage à l'air chaud est évidemment plus cher, mais il est plus favorable à la régularité du travail; il donne les mêmes résultats dans les différentes saisons.

L'air est ordinairement échauffé par un calorifère, le séchoir ne doit présenter d'autres issues libres que les orifices par lesquels arrive le courant d'air chaud et ceux qui laissent écouler dans l'atmosphère le gaz saturé d'humidité. Les autres ouvertures nécessaires au travail seront peu nombreuses et fermées pendant le séchage; les parois de la chambre doivent être en matière peu conductrice de la chaleur, afin que le refroidissement occasionné par l'extérieur soit le plus petit possible. Le séchoir n'a pas besoin d'être très-grand, mais la disposition du linge et le mode de distribution de l'air chaud ont une grande influence. Le tuyau d'écoulement du gaz qui a servi à sécher le linge doit être placé au niveau du sol et communiquer avec une

cheminée suffisamment élevée ; s'il était placé vers le haut, les gaz chauds arrivant passeraient par le plus court chemin vers l'orifice d'écoulement, et si les orifices d'arrivée ne sont pas très-régulièrement et très-uniformément répartis à la surface du sol, certaines portions de l'air du séchoir restent immobiles se sur-saturent et entretiennent l'humidité du linge. Ces conditions essentielles se trouvent remplies dans le séchoir mobile dont nous donnons ci-dessous la figure et qui est dû encore à MM. Bouillon et Muller.

Le calorifère placé à la partie inférieure est disposé de manière à chauffer le plus économiquement possible l'air nécessaire au séchage du linge. Le séchoir se compose d'une chambre étroite,

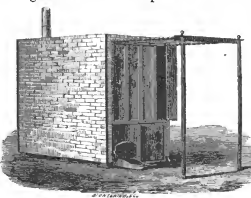


Fig. 285.—Séchoir à air chaud

mais longue et divisée en compartiments de petites dimensions. Dans ces compartiments, le linge est soumis à l'action de l'air chaud qui traverse rapidement toutes les surfaces en se saturant d'humidité qu'il entraîne par les cheminées de ventilation. Les barres d'étendage se composent de tubes en fer creux glissant sur des tringles en fer, de manière à pouvoir être amenés à l'extérieur. On étend le linge sans être incommodé par la chaleur et on fait ensuite glisser les tubes de manière à les introduire dans le séchoir. Des portes s'ouvrent au moment de l'introduction ou de la sortie du linge.

Ces dispositions fort simples permettent de sécher très-rapidement le jour, quand on entretient le feu ; de plus, le linge que l'on met ensuite le soir, après que le calorifère est éteint, se retrouve sec le lendemain.

L. TROOST.

# CAOUTCHOUC ET GUTTA-PERCHA

## CHAPITRE I.—CAOUTCHOUC NATUREL ET VULCANISÉ.

### 1.—ORIGINE ET PROPRIÉTÉS DU CAOUTCHOUC NATUREL.

#### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU CAOUTCHOUC NATUREL.

Le caoutchouc est un corps vulgairement désigné sous le nom de *gomme élastique ;* on l'obtient du suc laiteux de plusieurs arbres (*Lobelia caoutchouc, Jatropha elastica, Ficus elastica,* etc.), qui tous croissent dans des latitudes voisines de l'équateur. A l'état solide, tel que nous le voyons journellement, il possède une assez grande élasticité qui lui permet de reprendre ses dimensions ou sa forme première après une légère traction ou une pression modérée.

*Action du froid et de la chaleur.*—Exposé à un froid inférieur à 10 degrés au-dessus de zéro, le caoutchouc devient dur, ne possède presque plus d'élasticité et présente un peu l'aspect du cuir ; on le désigne alors sous le nom de caoutchouc *gelé.* Ramené ensuite à une température de 30 à 40 degrés, il redevient souple et reprend son élasticité première. Coupé en lame mince et soumis à une légère traction, il se modifie de la même façon. Le caoutchouc est *gelé* quand le froid le fait passer de l'état souple à l'état dur ; si on coupe une petite bande de caoutchouc *gelé,* et si on allonge légèrement deux ou trois fois cette bande en tirant sur ses deux extrémités, on lui rend en partie son élasticité, tout comme l'aurait fait l'application de la chaleur. — Si au lieu d'une température basse, le caoutchouc se trouve exposé à une température élevée, il devient de plus en plus souple, puis mou, gras, visqueux, et enfin, vers 170 ou 200°, il change complétement de forme et de nature, en prenant la consistance de la mélasse avec un aspect noirâtre. Cependant la composition chimique est restée la même. En cet état, le caoutchouc a une odeur assez forte et désagréable ; il est excessivement poisseux et collant, et reste indéfiniment en cet état *sans sécher.* Si on le chauffe au-dessus de 200°, il se

transforme en produits volatils sans laisser pour ainsi dire de résidu. Le produit volatil ainsi obtenu renferme plusieurs carbures bouillant à différents degrés ; le moins volatil bout vers 350° et a reçu le nom d'*hévéène;* la *caoutchine* vient ensuite : son point d'ébullition est d'environ 170° et enfin le *caoutchène,* qui bout entre 10° et 15°.

Le caoutchouc au contact du feu s'enflamme très-facilement, il brûle avec une violence extrême en produisant beaucoup de fumée ; s'il est en morceaux un peu gros et épais, on peut arriver à l'éteindre, parce que, très-mauvais conducteur de la chaleur, il n'y a dans sa masse que la couche voisine de la surface qui brûle; mais s'il est en menus morceaux, il fond immédiatement et brûle comme ferait l'huile essentielle de térébenthine ou tout autre carbure d'hydrogène ; il est alors très-difficile d'en arrêter la combustion.

*Action de l'eau.*—Sa pesanteur spécifique est de 0,925 ; il surnage l'eau par conséquent. Quand on le laisse longtemps dans ce liquide, il en absorbe une certaine quantité ; si l'on met, par exemple, pendant vingt-quatre heures une poire de caoutchouc dans l'eau, sa couleur, de brune qu'elle était primitivement, devient d'un gris blanchâtre par l'interpositiou de l'eau qui se trouve absorbée par la surface; d'après M. Payen, des feuilles minces abandonnées pendant 30 jours dans l'eau en ont absorbé 25 pour 100 de leur poids primitif.

Quand on coupe une tranche mince de caoutchouc et qu'on la regarde au microscope, on voit qu'elle se compose d'une réunion de petits tubes, de petites cavités, les unes sphériques, les unes allongées, aplaties, etc., et les autres ayant une communication entre elles ; c'est ce qui explique l'absorption par capillarité de l'eau ou de l'alcool, liquides qui n'ont vis-à-vis de lui aucune propriété dissolvante ; c'est ce qui explique aussi l'absorption du soufre comme nous le verrons plus tard.

Le caoutchouc à l'état naturel paraît composé de deux substances distinctes : l'une demi-liquide, poisseuse, l'autre solide et élastique ; c'est grâce à cette partie poisseuse que l'on parvient, avec la plus grande facilité, à rejoindre ou souder ensemble deux parties de caoutchouc qui viennent d'être coupées fraîchement ; l'on n'a qu'à appliquer exactement ces deux parties l'une sur l'autre au moyen d'une forte pression ou du choc d'un marteau, par exemple, pour avoir une soudure solide; si, au contraire, la partie grasse a été transformée en partie solide par le soufre, par la vulcanisation, il

devient impossible de rejoindre par contact les deux morceaux fraîchement coupés.

*Action des dissolvants.* — Le caoutchouc plongé dans une huile essentielle se gonfle considérablement, et au bout d'un certain temps finit par s'y dissoudre ; cette dissolution est plus ou moins claire suivant la quantité plus ou moins grande de dissolvant ajouté au caoutchouc. Les liquides dissolvants agissent dans des proportions bien différentes ; ainsi l'huile de houille brute dissout à peine 5 pour 100 de son poids, tandis que l'huile légère en amène 30 pour 100 au même point. Toutes les huiles essentielles peuvent le dissoudre, mais elles ont l'inconvénient de laisser après leur évaporation un caoutchouc plus ou moins gras et poisseux, et ne possédant plus alors les qualités qu'il avait avant cette dissolution. L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone donnent des dissolutions qui n'ont pas cet inconvénient ; quand l'opération est faite avec soin, le caoutchouc est aussi nerveux qu'avant le traitement. En employant des huiles essentielles bien rectifiées et très-légères, on remédie en grande partie à ce mal ; mais la nature même de ces carbures, qui se résinifient par l'absorption d'oxygène, fait que l'inconvénient existe toujours ; cependant dans la pratique, comme nous l'indiquerons plus loin, ce détail est souvent peu important. Le plus rapide et le plus parfait dissolvant du caoutchouc est celui que nous avons découvert en 1849 : il consiste en un mélange de 100 de sulfure de carbone et 5 d'alcool absolu.

*Action des acides et des alcalis.*—Le caoutchouc à l'état naturel supporte assez bien l'action des acides et des alcalis ; il faut en excepter l'acide nitreux qui l'attaque rapidement. Les alcalis, loin de lui nuire, lui donnent de la qualité ; ainsi pour arriver à tendre sur les dévidoirs le fil de gomme naturel, on le fait souvent tremper dans de l'eau contenant un peu de potasse et de soude ; cependant une lessive bouillante de potasse caustique marquant 40 degrés le dissout un peu et le rend gras et poisseux à sa surface au bout de quatre à cinq heures, même quand il a été vulcanisé.

### RÉCOLTE DU CAOUTCHOUC ET DIFFÉRENTES QUALITÉS DES PRODUITS OBTENUS.

La récolte du caoutchouc se fait de plusieurs manières ; la plus ancienne et celle qui donne les caoutchoucs les meilleurs et les plus appréciés se fait de la manière suivante : on pratique des trous ou de fortes incisions dans les troncs des arbres ; un suc lai-

teux qui contient de 30 à 45 pour 100 de caoutchouc s'écoule par ces blessures; on le reçoit dans des vases, et plus communément dans des trous pratiqués au pied des arbres. Dans ce suc liquide, on plonge de petits morceaux d'argile façonnée sous forme de poires et séchée au soleil; puis, aussitôt après l'immersion, on les présente au-dessus d'un léger feu de branchages; le caoutchouc est coagulé immédiatement, on plonge une deuxième fois dans le suc, on chauffe de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait jugé que l'épaisseur totale est suffisante; on met alors le tout dans l'eau, la glaise s'imbibe, se ramollit et, au moyen d'une légère pression répétée dans l'eau, on finit par l'expulser complètement. On obtient ainsi les *poires* de premier choix (fig. 286); celles de deuxième




Fig. 286.—Poire de caoutchouc (1er choix).

choix, nommées *têtes de nègre*, sont commencées de la même manière, mais on ne les plonge que le nombre de fois nécessaire pour obtenir une enveloppe de 3 à 5 millimètres; on fait alors sortir la glaise, et avec une cuiller on les remplit avec les restants de suc en partie coagulé soit par le soleil, soit par le feu. L'intérieur de ces poires présente, comme on le conçoit, une réunion de caoutchouc, d'eau, de glaise, de sable, de bois et autres impuretés. Elles ont une valeur bien moindre que les premières en raison de leur impureté et d'une certaine fermentation putride qui se manifeste dans leur masse et qui nuit aussi à leur qualité. Dans les poires de choix, fraîches, on peut facilement voir les différentes couches obtenues par immersion, et avec un peu de soin on peut les détacher et obtenir ainsi des feuilles d'une grande finesse et d'une grande pureté.

En faisant dissoudre dans l'éther ou le sulfure de carbone alcoolisé une petite quantité de ces feuilles, on voit se déposer un léger précipité noirâtre, qui consiste en noir de fumée provenant du feu qui a servi à coaguler le suc sur les moules. D'autres fois, au lieu de poires d'argile, ce sont des bouts de planches que l'on plonge dans le suc, et quand on a l'épaisseur désirable, on fend l'enveloppe sur trois de ses côtés, on retire la planche, et l'on a deux plaques imitant la couverture d'un livre. Tous les caoutchoucs du

Para sont obtenus de cette façon et arrivent en Europe en poires, gourdes ou plaques; ils étaient encore, il y a peu d'années, les seuls employés dans la fabrication d'objets en caoutchouc. D'autres pays sont venus en concurrence et l'ont même en partie détrôné: les Indes, Batavia, Java, fournissent maintenant des quantités considérables de caoutchouc. Celui-ci est d'une couleur rougeâtre, et les masses, quand elles ont été coupées, présentent un aspect particulier dû à l'enchevêtrement d'une multitude de lanières, qui, après s'être directement écoulées des bourgeons des arbres ou des fentes que portent ceux-ci ont été pelotonnées ensuite par les indigènes. On donne à ce caoutchouc le nom vulgaire de *boudin*. C'est sous cette forme que nous arrive la meilleure qualité : si l'écoulement du caoutchouc est plus considérable, les lanières tombent jusqu'à terre, et là, elles se collent les unes sur les autres en zigzag, en emprisonnant toutes les impuretés qui peuvent se trouver soit sur le sol, soit le long des branches ou du tronc.

Ces morceaux, plus ou moins gros, sont ramassés, collés par pression les uns aux autres, et enfermés soit dans des sacs de toile grossière, soit dans des paniers faits de bambous ou de lianes. —Une autre espèce est venue, depuis quelques années seulement, en Europe; elle est tirée du Gabon; ces caoutchoucs doivent être d'une bonne qualité, mais la manière maladroite dont ils ont été recueillis a été la cause d'un rejet presque universel de la part des fabricants. Sans doute on a chauffé le suc dans des vases très-fortement et rapidement, la partie aqueuse s'est trouvée emprisonnée, et a causé une fermentation nuisible à la qualité de la gomme. En outre, la trop grande élévation de la température a rendu la masse grasse et poisseuse.

Les gommes de Carthagène sont d'une qualité qui se rapproche de celles du Para, et sont d'un bon emploi.—Enfin, il arrive de différents points des caoutchoucs de qualités très-variées, et dont l'industrie pourra faire usage, mais ce n'est encore jusqu'ici qu'à l'état d'essai. — Il y a cependant une espèce anciennement connue, venant de la Terre-de-Feu, et appelée gomme de figuier ou cuir de bœuf, à cause de sa ressemblance avec les grands cuirs qui servent à faire des semelles de chaussures.—Ces caoutchoucs, qui jouissent un peu de la propriété que possède la gutta-percha de pouvoir se mouler quand on les a tenus quelque temps dans l'eau bouillante, ont peu d'élasticité, restent très-collants et poisseux après avoir été travaillés et dissous. Ils n'ont, pour ainsi dire, pas d'emploi; ils ont été appliqués à la dorure par impression

sur étoffes légères en laine (baréges). On se sert de la dissolution en application comme mordant, et l'on dore ensuite.

Grâce aux recherches qui se font tous les jours, la masse de caoutchouc nécessaire aux besoins de l'industrie augmente, et le prix de ces matières premières se maintient toujours dans de justes limites, malgré l'emploi qui va toujours croissant.

L'on a essayé d'envoyer directement en Europe le suc au sortir de l'arbre, c'est-à-dire au moment où la partie grasse est encore mêlée intimement avec la partie aqueuse ; les divers essais avaient été généralement infructueux, mais on eut l'idée de mêler une certaine quantité d'ammoniaque caustique à ce lait frais, et on parvint de cette façon à empêcher la séparation.

Cette nouvelle industrie n'a pas eu jusqu'ici d'application ni de débouché en France. Ce lait a non-seulement l'aspect du lait animal, mais comme lui il se sépare en deux parties, l'une grasse, le caoutchouc représentant la crème ; l'autre, une eau blanchâtre, entrant rapidement en fermentation acide, comme le petit-lait. — Une légère addition d'eau ne forme pas de précipité, une quantité assez considérable ou un peu d'alcool sépare les deux parties : le caoutchouc s'isole dans la masse en une infinité de petites fibres qui se réunissent en venant surnager la masse liquide. En pressant cette masse, on en fait sortir l'eau comme d'une éponge, et l'on obtient un morceau de caoutchouc d'un très-beau blanc qui, au bout d'un certain temps, prend à l'air une teinte jaune bistrée.

## II. FABRICATION MÉCANIQUE DES OBJETS EN CAOUTCHOUC

### DÉCOUPAGE EN FILS DES POIRES DE CAOUTCHOUC.

Le travail le plus simple du caoutchouc est celui au moyen duquel on le transforme en fil naturel ; on agit directement sur la matière telle qu'elle nous arrive du Para ; on emploie dans ce but des poires de caoutchouc de premier choix, obtenu comme nous l'avons indiqué plus haut, et ne contenant par conséquent aucune impureté ou corps étranger ; on commence par mettre les poires ou plaques dans de l'eau chaude, pour les dégeler et les rendre souples. On fend alors ces poires suivant leur longueur, et on les met sous presse de manière à les aplatir, on les laisse quelque temps en pression de façon à ce qu'elles puissent conserver en refroidissant cette forme plate. On les coupe alors en rubans de la circonférence au centre, au moyen d'un couteau circulaire particulier.

Ce couteau se compose d'une lame circulaire L, montée sur un arbre fixe, et tournant avec une grande rapidité (1,500 à 2,000 tours par minute), et d'un chariot G sur lequel est monté un petit arbre vertical *a* pivotant sur lui-même.— L'on fixe par son centre

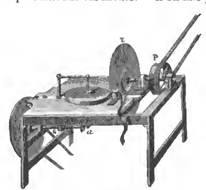


Fig. 287.—Appareil à découper le ruban de caoutchouc.

le disque de caoutchouc D sur l'arbre vertical, dont la base est garnie de pointes servant à maintenir le caoutchouc et à l'empêcher de tourner autour de cet arbre qui, en pivotant, entraîne le disque, et vient en présenter la circonférence au tranchant du couteau; le chariot sur lequel il est monté avance d'une certaine distance à chacune de ses révolutions, et donne ainsi une épaisseur voulue et constante au ruban de caoutchouc, découpé suivant une ligne en spirale, qui serait tracée sur le disque de caoutchouc de la circonférence au centre : un certain agencement fait que l'arbre sur lequel est enfilé le caoutchouc augmente progressivement sa vitesse rotative, de façon que la partie du caoutchouc à couper se présente toujours avec la même vitesse au contact du couteau. En effet, si la circonférence première du disque est 30, il faudra que, quand cette circonférence aura été réduite à 10, par exemple, la vitesse de l'arbre soit trois fois plus grande pour que le débit et le travail du couteau soit le même.—Ce couteau est arrosé constamment par un filet d'eau pour éviter l'échauffement ou l'adhérence de la gomme.

Le caoutchouc obtenu en ruban comme nous venons de l'indiquer, est divisé en fils d'égale épaisseur, au moyen de deux jeux de lames s'emboitant les unes dans les autres, comme les trousses de fenderies dans les forges; ces lames sont enfilées sur deux petits arbres parallèles, de façon que la première lame de l'arbre

du bas vient passer entre la première et la seconde du haut, la seconde du haut vient entre la première et la seconde du bas, et ainsi de suite; on met habituellement 7 à 8 lames sur chaque arbre. — Ces lames, faisant l'office de cisailles, ne sont pas tranchantes à leur circonférence, et présentent deux angles vifs d'équerre; en faisant tourner sur eux-mêmes les deux arbres garnis de leurs lames, les angles vifs de celles du haut viennent frotter contre ceux de celles du bas, et l'on conçoit que le ruban de caoutchouc, dont l'ouvrier coupeur présente l'extrémité sur son plat à cette petite fenderie, se trouve coupé en autant d'endroits qu'il y a de points de rencontre d'un angle d'une lame supérieure et inférieure, et par conséquent en autant de fils qu'il y a de lames; le mouvement rotatif entraîne le ruban fendu de l'autre côté du petit appareil; un enfant prend et tire légèrement ces fils vers lui, et facilite ainsi le travail de l'outil.

Le caoutchouc, en cet état, est propre à être *filé;* nous reviendrons sur cette opération.

### DÉCOUPAGE EN FILS ET FEUILLES DE GOMME RÉGÉNÉRÉE.

*Déchiquetage.* — Comme on le voit, le travail dont nous venons de parler est fait directement sur le caoutchouc arrivant du lieu de production ; c'est généralement l'exception, car la plupart du temps, la gomme étant pleine de corps étrangers, il faut la nettoyer avant de pouvoir s'en servir : autrefois, après avoir fait ramollir le caoutchouc, on le coupait en menus morceaux, soit au moyen d'une lame circulaire tranchante, animée d'une grande vitesse, soit simplement à la main avec des couteaux à longue lame, et, au moyen des doigts et de brosses on enlevait autant que possible la terre, le bois, l'écorce, le sable, etc., qui pouvaient se trouver mélangés à la gomme. Malgré tout le soin possible, on ne pouvait arriver qu'à un nettoyage très-imparfait. Maintenant, après avoir ramolli la gomme dans l'eau chaude, on la coupe grossièrement en morceaux, et on la jette entre des cylindres tournant à inégales vitesses, et sur lesquels arrive un filet d'eau; le caoutchouc subit un étirement très-violent de la part du cylindre qui a le plus de vitesse, en même temps qu'il est pressé entre les deux cylindres qui lui font subir une espèce de laminage; il en résulte une suite de déchirures qui permettent à l'eau d'entraîner les corps étrangers; en passant cinq à six fois de suite le caoutchouc dans ces cylindres, il finit par être déchiré dans tous les sens, et par conséquent par ne plus renfermer aucune

impureté; la pression des deux cylindres, qui a lieu en même temps que l'action de déchirement, fait que tous les petits morceaux de ce caoutchouc divisé se soudent entre eux, et que l'on

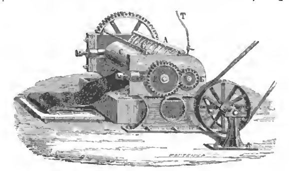



Fig. 288.—Cylindre à déchiqueter le caoutchouc.

C,C' cylindres en fonte pouvant être rapprochés par des vis horizontales.
E,E' pignons de commande de diamètres différents.
T, tuyau d'arrivée d'eau.
A, tuyau d'arrosage.
E, gomme déchiquetée.

obtient une espèce de toile ayant l'aspect d'une peau de chagrin percée d'une quantité infinie de petits trous. — On étend sur des cordes ces toiles, et en raison de leur conformation, elles sèchent très-facilement.

Une fois déchiqueté et sec, le caoutchouc est dans un état parfait pour les dissolutions; en effet, sa division extrême permet aux dissolvants de l'attaquer et le pénétrer vivement de tous côtés.

Nous reviendrons bientôt sur ce sujet, mais si le caoutchouc doit être employé sans être préalablement dissous, on opère généralement de la manière suivante :

*Pétrissage.* — Les toiles sont mises à l'étuve ou seulement dans un endroit chauffé, de manière à rendre le caoutchouc plus souple et plus adhésif à sa surface; on le met alors généralement dans un appareil appelé *loup* ou *diable:* il se compose d'un cylindre creux G pouvant s'ouvrir à peu près en deux, suivant une ligne parallèle à son axe; son intérieur est habituellement tapissé de saillies en forme de tête de diamant; par l'axe de ce cylindre passe un arbre portant un cylindre plein C' (fig. 289), ayant pour diamètre environ le tiers de celui du cylindre creux; ce cylindre plein est aussi garni à tout son pourtour de dents ou de cannelures; il tourne dans deux coussinets K, qui sont fixés sur les côtés fermant les extrémités du cylindre creux, qui, lui, est scellé solidement sur le sol. Pour se servir de cet outil, on ouvre le dessus mobile du

cylindre creux H, et on introduit une certaine quantité de caoutchouc étuvé et à l'état de toile indiqué ci-dessus; on referme ce

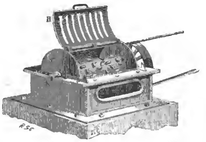



Fig. 289.—Loup ou diable pour le pétrissage du caoutchouc.

couvercle, puis on fait tourner le cylindre plein; le caoutchouc se trouve entraîné par les dents du cylindre plein; mais comme il ne peut glisser contre la paroi interne du cylindre creux, garni de pointes à tête de diamant, il fait constamment une révolution sur lui-même, entraîné par le contact du cylindre plein qui le commande.

La quantité de caoutchouc mise dans le diable est calculée de manière à pouvoir obtenir un bloc cylindrique de gomme d'un diamètre plus gros que l'intervalle réservé dans l'appareil. Il subit par conséquent, pendant la rotation, une forte pression, une sorte de pétrissage, qui force toutes les parties du caoutchouc à se coller intimement les unes aux autres et à ne former bientôt qu'un seul bloc; au moyen d'une injection de vapeur, on chauffe ordinairement au commencement de l'opération le fond du diable qui est à double enveloppe. Le bloc obtenu, on le passe entre deux cylindres chauffés et écartés de deux à trois centimètres, afin de comprimer plus parfaitement encore toutes ses parties; enfin l'on réunit un certain nombre de ces grosses galettes, et, pendant qu'elles sont encore chaudes et adhésives, on les met sous le plateau d'une presse hydraulique, de manière à obtenir un parallélipipède ayant en épaisseur environ le quart de sa longueur. Au bout de quelques jours, on met ces blocs dans un endroit frais pour les y laisser quatre, six, douze mois et plus. De ce long repos dépend le plus ou moins de qualité et d'homogénéité que le caoutchouc aura par la suite. En effet, l'on conçoit facilement que dans l'agglomération d'une certaine quantité de morceaux de caoutchouc, les uns sont plus coriaces, les autres

plus mous; si, aussitôt après la réunion de tous ces morceaux, on venait à couper au sein de la masse une feuille mince, on verrait cette feuille se contracter dans certains endroits, prendre de l'épaisseur dans d'autres, et enfin se gondoler. Mais en laissant pendant un temps considérable la masse au repos, il y a échange entre toutes ses parties, et, au bout d'un long temps, elles arrivent à l'équilibre. L'on pourrait, il est vrai, par un travail prolongé de la gomme, soit dans le diable, soit dans les cylindres, arriver à mélanger assez complétement toutes les parties, mais ce serait au détriment de la qualité, car ce travail échauffe considérablement le caoutchouc, qui devient, par cela même, de plus en plus visqueux. — Quand on veut obtenir du fil avec ce caoutchouc *bloqué*, on y découpe des disques d'une épaisseur de 2 à 3 centimètres et d'un diamètre de 15 à 20 cent. Ces disques sont découpés en fils par le moyen indiqué plus haut pour les poires. Le fil qui provient de cette gomme bloquée est plus noir, moins résistant, et a reçu le nom de gomme *régénérée;* si l'on veut obtenir des feuilles connues sous le nom de feuilles *sciées* ou *feuilles anglaises*, on prend un des pains qui ont été mis en presse et à la cave, on le fait dégeler soit dans l'eau chaude, soit à l'étuve, puis on le fixe sur le chariot d'une scie à placage ; seulement, la lame à dents de ces outils est remplacée par une lame tranchante qu'un filet d'eau arrose constamment. Si l'on veut obtenir des feuilles de grande longueur, et si le chariot de la machine est assez long pour le permettre, on soude deux ou trois pains les uns au bout des autres, et le sciage se fait alors sur la longueur des trois pains absolument comme sur un seul. La soudure se fait de la manière suivante :

On coupe, au moyen de la scie et d'une manière très-nette, par conséquent, les extrémités des pains, on met un peu de dissolution de caoutchouc sur cette coupure fraîche, puis on fait s'appliquer l'une sur l'autre ces deux parties et on les tient ainsi en pression pendant plusieurs heures ; le dissolvant se trouve absorbé dans les deux masses de gomme et la jonction devient parfaite. Pour empêcher l'adhérence des feuilles fraîches qui viennent d'être sciées, on les mouille légèrement avec de l'eau contenant une petite quantité soit de potasse ou de soude, soit de savon, ou bien encore d'un sel métallique. L'emploi de poudres, telles que le talc ou la plombagine, empêcherait très-bien toute adhérence, mais elles ôteraient la transparence aux feuilles et seraient nuisibles lors du travail ultérieur fait avec ces feuilles, en empêchant

souvent la soudure de se faire bien et solidement. Ces feuilles sont employées généralement à la fabrication de tubes, jarretières, bracelets, instruments de chirurgie, etc., qui doivent être soumis à la vulcanisation, comme nous le verrons bientôt.

### DÉVIDAGE ET TISSAGE DU FIL.

Le fil obtenu, comme nous l'avons dit précédemment, du caoutchouc naturel ou régénéré, doit être étiré et mis sur bobines pour le travail des tisseurs. Quand le fil a été trempé dans de l'eau contenant un peu de potasse, l'ouvrier prend l'une de ses extrémités, l'attache sur un dévidoir solidement construit, qu'il fait tourner d'une main au moyen d'une manivelle avec beaucoup de rapidité; le fil doit, par conséquent, se trouver enroulé autour de ce dévidoir: mais pour qu'il soit parfaitement tendu, on le serre assez fortement entre les doigts de l'autre main, de manière à l'étirer à sa plus grande longueur, qui est de 6 à 10 pour 1; un peu d'habitude donne facilement le degré de pression à exercer pour arriver à ce résultat. Pour empêcher que le fil, par son passage rapide entre les doigts, ne coupe la peau, on se sert d'espèces de doigtiers faits avec un morceau de drap; ce drap a, de plus, l'avantage de rester humide, et le fil glisse facilement à son contact sans s'écorcher. Quand le fil vient à casser, on en prend les deux extrémités, et après les avoir essuyées, on les coupe en biseau; les deux coupures fraîches sont appliquées l'une sur l'autre, et on leur fait subir une forte pression en les faisant glisser sous l'ongle du pouce que l'on appuie sur l'index; l'adhérence est complète. — Au bout de trente-six à quarante-huit heures, le fil a perdu, par cette tension prolongée, toute son élasticité, et on peut le relever sur des bobines comme un fil de coton ou d'autre matière textile. Le relevage se fait sur des bobines en bois très-résistant et peu évidées, pour plus de solidité; le fil n'est pas bobiné directement du dévidoir, il fait le tour du tambour d'un compteur qui donne à un cadran le nombre de mètres bobinés; la tare de la bobine ayant été faite d'avance, quand la releveuse suppose avoir environ 500 grammes (poids de gomme par bobine) de relevé, elle fait une pesée qu'elle répète jusqu'à poids exact; en regardant alors au compteur, elle voit exactement le nombre de mètres bobiné. La vente se faisant par numéros, l'on est toujours sûr de la valeur du produit. Le n° 1 indique 100 mètres au demi-kilogr., le n° 35 (le plus employé en fil ordinaire) 3,500 à la bobine, 7,000 mètres par conséquent au kilogramme. En cet

état, il est prêt à être livré au tisseur. Il arrive cependant que, pour le tissage ordinaire, on est obligé de recouvrir le caoutchouc d'un fil très-fin de soie ou de coton, afin d'empêcher le contact des lames du peigne, qui, comme on le sait, passent et frottent deux fois par chaque coup de navette contre les fils de la chaîne ; ce frottement, quand il est très-prompt, échauffe légèrement la gomme et produit, par suite, un peu d'adhérence et quelquefois même amène l'écorchure et la rupture des fils. — Ce travail de couverture se fait au moyen de métiers dans lesquels une bobine vient enrouler autour du fil de caoutchouc, qui passe à son centre, le coton ou la soie dont elle est chargée ; ce coton recouvre complétement la surface du fil de caoutchouc, quand il est revenu sur lui-même, et, lors de l'extension, chacune de ses spires est à une distance de 2 à 3 millimètres.

Pour la fabrication d'un tissu, d'une bretelle, par exemple, on tend sur le métier, comme chaîne, les fils de caoutchouc étirés, et qui, comme je l'ai dit, ont perdu leur élasticité ; ils jouent alors le rôle d'un cordonnet en coton, fil, etc. L'opération du tissage est la même, mais après ce travail on repasse le tissu avec un fer chaud ; la chaleur appliquée fait *revenir* le fil de caoutchouc, il resserre tous les fils de la trame, que l'on a faite un peu claire dans cette prévision, et il jouit alors de l'élasticité qui lui est propre. Tous les fils obtenus par les procédés indiqués ci-dessus ont une section carrée. Dans la fabrique que nous avons montée à Grenelle avec M. Aubert, nous sommes parvenu à leur substituer des fils à section ronde dont nous décrirons bientôt le mode de fabrication, lorsque nous étudierons les produits obtenus par le travail du caoutchouc dissous.

### ÉTIRAGE ET LAMINAGE DES FILS ET FEUILLES DE CAOUTCOUC. GAUFRAGE.

Les fils de caoutchouc, de quelque façon qu'ils aient été obtenus, peuvent être rendus très-fins, au moyen d'un procédé assez simple. L'auteur de cet article a remarqué que le caoutchouc, maintenu pendant quelque temps à la température de 110 à 120 degrés, conserve la forme qui lui a été donnée pendant cette application de la chaleur ; ainsi, un fil qui mesure 10 centimètres peut être facilement étiré à 50 centimètres ; si, ainsi étiré, on le soumet dans l'eau ou la vapeur d'eau à une température de 115 degrés pendant quelque temps, il s'y recuit, et la longueur de 50 centimètres, qui était pour lui factice ou passagère, devient

sa longueur réelle; il peut alors être étiré de nouveau. L'on pourrait ainsi, si la consommation le demandait, arriver à faire des fils d'une ténuité extrême, ce que ne permet pas le mode de fabrication ordinaire.

En faisant l'application de ce principe, nous sommes arrivé à faire des feuilles et des tubes sans fin ; le caoutchouc, après avoir été nettoyé et épuré, est travaillé de façon à rendre sa masse bien homogène. En cet état, il est passé dans des cylindres lamineurs, chauffés à 115° environ et marchant avec assez de lenteur pour permettre à la feuille mince de caoutchouc qui passe entre eux de se recuire et de conserver la forme que le laminage des cylindres

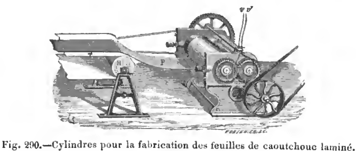



Fig. 290.—Cylindres pour la fabrication des feuilles de caoutchouc laminé.

C,C', pignons de commande des deux cylindres.
M, caoutchouc à laminer.
F, feuille laminée reçue sur la toile.
v,v', tuyaux d'arrivée de vapeur.

lui imprime. Au lieu de deux cylindres, on peut se servir d'une presse très-puissante, et faire sortir, par une filière à tube, chauffée à 115°, le caoutchouc, qui, se recuisant à son passage comme dans les cylindres, conserve la forme de l'orifice par lequel il sort. Le laminage du caoutchouc se faisait déjà en Amérique, notamment dans la fabrication des souliers; mais le caoutchouc était, dans ce cas, mélangé de deux fois son poids de craie, d'oxyde de plomb ou d'autres substances étrangères, qui lui ôtent presque toute élasticité et permettent de le laminer facilement. C'est seulement par la vulcanisation que l'on rend à ces objets leur élasticité, et encore est-elle assez restreinte.

Les feuilles obtenues par le procédé ci-dessus peuvent être de couleurs diverses; en mélangeant à la masse du caoutchouc du blanc de zinc, on a une teinte blanche; le vermillon donne un beau rouge, les ocres, l'outremer, les noirs d'ivoire et de fumée, etc., peuvent être employés; l'action du soufre, lors de la vulcanisation, n'a que peu d'effet sur eux. Ces feuilles peuvent facilement être

ornées de dessins en creux ou relief, une sorte de gaufrage. Pour cela, nous prenons une pièce de toile, dont la surface a été décorée par le tissage du grain ou du dessin que l'on veut reproduire sur le caoutchouc. Après l'avoir légèrement humectée, nous appliquons à sa surface la feuille de caoutchouc frottée de talc (silicate de magnésie), puis nous enroulons fortement sur un cylindre en tôle; l'on soumet alors le tout dans la vapeur d'eau, à une température de 115° environ; le caoutchouc se ramollit, se gonfle, vient épouser tous les détails du tissu et les conserve exactement; ces feuilles peuvent alors être coupées, soudées et façonnées comme les feuilles ordinaires. Si, comme nous l'expliquerons à propos de la vulcanisation, on a préalablement mélangé du soufre ou des sulfures à la masse du caoutchouc, on peut, en élevant la température de 130 à 160°, vulcaniser la feuille du même coup.

## III. — FABRICATION PAR DISSOLUTION DES OBJETS EN CAOUTCHOUC NATUREL.

### DISSOLUTION DU CAOUTCHOUC.

Quand le caoutchouc est plongé dans une huile essentielle, il commence par l'absorber comme une éponge pourrait le faire; ce n'est qu'au bout d'un temps assez long que la dissolution réelle se produit; dans l'industrie, on se contente généralement de faire absorber au caoutchouc 3, 4 et 5 parties d'huile légère de houille ou d'essence de térébenthine, puis de broyer au moyen de cylindres cette espèce de pâte très-collante et gluante. Ce travail mécanique, qui est le même que celui employé pour le broyage de la céruse à l'huile, a pour résultat de rendre toute la masse bien homogène; en effet, sans ce travail, certaines parties plus dures ou plus rebelles à l'action du dissolvant resteraient en grumeaux et nuiraient lors de l'emploi. Souvent, avant le broyage, on force, par la pression, le caoutchouc imbibé d'essence à traverser une toile métallique fine; les petites impuretés qui auraient échappé au nettoyage sont retenues, et les grumeaux de gomme, se trouvant divisés par les fils de la toile métallique, se broient avec plus de facilité. Pour arriver à une imbibition plus parfaite et plus prompte, on soumet quelquefois le caoutchouc dans un appareil clos, à l'action de l'essence à l'état de vapeur; la chaleur, en le ramollissant, permet à l'essence de le pénétrer plus rapidement et plus également. L'huile de houille légère et l'essence de térébenthine sont les liquides généralement employés; il faut

qu'ils soient rectifiés avec le plus de soin possible pour obtenir une évaporation rapide, et éviter d'avoir un caoutchouc gras et poisseux, ce qui arrive avec les essences ordinaires ou les huiles lourdes. Les dissolutions faites avec le sulfure de carbone n'ont jamais cet inconvénient : ce corps s'évapore complétement et n'altère nullement la qualité de la gomme. Quand on mélange une certaine quantité d'alcool au sulfure de carbone, la dissolution se fait bien plus rapidement, et il faut une moins grande quantité de dissolvant. L'expérience directe permet de se rendre aisément compte de ce fait.

Quand on met du caoutchouc en contact avec un dissolvant, il se gonfle plus ou moins, en raison de la quantité de liquide absorbé ; peu à peu les surfaces, qui sont les parties qui ont été le plus en contact avec le liquide et qui en ont, par conséquent, absorbé davantage, deviennent gluantes et finissent par se dissoudre ; cette dissolution, même étendue d'une grande quantité de dissolvant, est toujours gluante et filante. Mais si l'on mélange au dissolvant une petite quantité d'alcool, on arrive à obtenir une dissolution très-claire avec peu de dissolvant.

Ainsi, par le mélange d'une partie de caoutchouc et 30 de sulfure, additionné de 5 pour 100 d'alcool anhydre, on obtient une dissolution claire comme de l'eau, pouvant se filtrer à travers une mousseline très-fine, et donnant, par son évaporation sur une glace, une feuille d'une finesse et d'une pureté extraordinaires.

### FABRICATION DES VÊTEMENTS IMPERMÉABLES ET DES FEUILLES RELEVÉES.

Les dissolutions ont un très-grand emploi dans l'industrie ; c'est avec elles qu'on obtient l'enduit qui recouvre les vêtements imperméables. Voici le moyen en usage : la dissolution, préparée et broyée comme nous venons de le dire, est prête à employer, on la conserve dans des seaux ou vases garnis de couvercles fermant le plus hermétiquement possible ; généralement elle est faite de 3, 4 et 5 parties d'essence pour une de gomme, elle présente la consistance d'une mélasse épaisse. Les étoffes que l'on veut enduire sont roulées sur un cylindre en bois, qui est ensuite posé devant l'outil qui sert à étendre la dissolution ; celui-ci consiste en une règle en fer C dressée avec soin à sa partie inférieure et maintenue par ses extrémités et à l'aide de vis dans deux coulisses P, ce qui permet de pouvoir la baisser ou élever à volonté ; elle vient s'appliquer sur une partie également dressée et qui lui est parallèle ;

on peut, par conséquent, en abaissant ou relevant la règle, faire coïncider les deux surfaces ou laisser entre elles un espace plus ou moins grand. Si l'on veut donner une couche mince de dissolution,

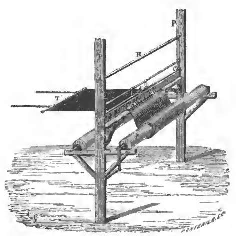


Fig. 291.—Appareil pour étendre le caoutchouc sur les étoffes.

on laisse en écartement l'épaisseur de l'étoffe, plus un très-léger intervalle ; si c'est une couche épaisse, on écarte un peu plus le couteau. — C'est, en un mot, sur une plus large échelle, l'outil connu sous le nom de couteau à sparadrap. L'écartement voulu étant donné, on passe sous la règle le commencement de la pièce d'étoffe roulée sur le cylindre R, on cloue généralement cette extrémité sur un morceau de bois, de manière à ce qu'en tirant sur cette extrémité T' la pièce puisse, en se déroulant, passer sous la règle sans faire de plis ni aller de biais ; on met alors une certaine quantité de la dissolution sur l'étoffe contre le couteau, et l'on tire sur le morceau de bois qui tient le bout de la pièce d'étoffe ; cette dernière, forcée de passer sous la règle, entraîne avec elle le caoutchouc, qui adhère à sa surface, mais s'y trouve étendu à une épaisseur réglée d'avance par l'écartement. Lorsque l'évaporation du dissolvant contenu dans le caoutchouc étendu sur l'étoffe est complète, ce qui nécessite, pour la dissolution au sulfure de carbone, environ dix minutes, et deux à trois heures pour les essences légères, on donne à la surface du caoutchouc une couche de vernis formé de gomme laque dissoute dans l'alcool. Ordinairement ces enduits ont une couleur noire; elle est obtenue

par du noir de fumée léger que l'on a mélangé à la dissolution avant son broyage.

Pour obtenir des feuilles de caoutchouc au moyen de la dissolution, on se sert du même procédé; seulement on fait repasser à dix, quinze et vingt reprises la toile sur laquelle a été déposée la première couche; on obtient ainsi une épaisseur dix, quinze et vingt fois plus grande ; quand l'essence est évaporée, on répand du talc sur la surface du caoutchouc pour empêcher son adhérence, et, en humectant le dessous de la toile avec un dissolvant, on parvient à en détacher la feuille de caoutchouc composée de toutes les couches superposées et qui n'en forment plus qu'une. Ces feuilles sont désignées sous le nom de *feuilles relevées*. Leur surface seule est unie ; l'autre qui était en contact avec la toile, en conserve tout naturellement le grain. Pour remédier à cet inconvénient, M. Sollier avait songé à faire, au moyen du couteau à sparadrap, un enduit préalable sur la toile où il devait ensuite mettre le caoutchouc ; cet enduit était fait de colle de peau et de pâte, mélangée d'un peu de mélasse pour lui conserver un peu de souplesse ; les dissolvants du caoutchouc n'agissant pas sur elle, la dissolution s'appliquait simplement à sa surface, sans faire corps avec elle, et on pouvait ensuite enlever la feuille avec facilité; l'on avait, par ce moyen, des feuilles dont les deux surfaces étaient parfaitement lisses. Pour remédier à la lente évaporation des essences, on peut faire passer la toile, au sortir du couteau, sur une table en tôle chauffée par un courant de vapeur ; et enfin, en mettant au-dessus de ces tables des réfrigérants convenables, on peut recueillir une partie de ces essences vaporisées. Les enduits à une ou deux couches et vernis servent à faire les vêtements ordinaires ; on coud ensemble les différentes pièces du vêtement et l'on colle sur les coutures une petite bande de l'étoffe caoutchoutée, afin d'empêcher l'eau ou l'humidité de passer; l'on fait aussi des vêtements où le caoutchouc n'est pas apparent ; pour cela, on enduit légèrement deux étoffes et on les superpose du côté des deux enduits : les deux couches de caoutchouc se collent l'une sur l'autre, et l'on obtient un tissu imperméable où le caoutchouc n'est pas visible. Makintosch fit le premier des vêtements par ce moyen, et ils portèrent longtemps son nom.

Tous ces enduits doubles ou simples présentent des inconvénients : le soleil, la chaleur, les corps gras, etc., les décomposent et les rendent poisseux; ils se durcissent au froid, surtout quand

les enduits n'ont pas été faits avec des essences ou des gommes de premier choix. La vulcanisation du caoutchouc remédierait à ces inconvénients; mais, malheureusement, la soie ou la laine employées pour les vêtements de luxe ne peuvent supporter, en contact avec le soufre, la température nécessaire pour cette opération; l'une et l'autre se brûlent et perdent leur lustre et leur ténacité. Le coton, le chanvre, le lin, etc., ne sont pas altérés par l'opération de la vulcanisation. Nous avons mis à profit cette propriété pour faire des vêtements imperméables solides et à bon marché; l'on donne une couche de dissolution de caoutchouc, préalablement mélangée de soufre, on les colle comme nous l'avons dit ci-dessus, puis on les roule sur un cylindre en tôle et on les soumet ainsi à l'action de la vapeur à 140° pour obtenir la vulcanisation du caoutchouc. Ces toiles doubles sont ensuite coupées et cousues, suivant la demande : la chaleur, le froid, les corps gras n'agissent plus sur elles, et on peut les laver à l'eau bouillante et dans des lessives alcalines, sans aucune crainte de détérioration.

### FABRICATION DES FILS A LA FILIÈRE.

Nous avons dit plus haut que nous avions pu, dans l'usine que nous avons montée à Grenelle, avec M. Aubert, substituer, au moyen de la dissolution, des fils ronds aux fils carrés. Voici comment nous opérons. Nous prenons le caoutchouc parfaitement nettoyé et séché par le moyen décrit, et offrant alors l'aspect d'une toile claire et grossière, nous le mettons dans un vase en zinc, garni d'une fermeture hermétique, et y ajoutons une fois et demie son poids de sulfure de carbone, contenant lui-même 6 à 8 pour 100 d'alcool du degré le plus haut possible. Au bout de quarante-huit heures, toute la masse est parfaitement homogène et donne une pâte qui, contrairement à toutes les dissolutions ordinaires, n'est pas collante et adhérente ; en cet état, on la met dans un cylindre ayant de l'analogie avec ceux employés pour la fabrication des vermicelles ; au bas de ce cylindre se trouve une série de petites filières, rangées sur une seule ligne et par lesquelles sort la pâte du caoutchouc, pressée par le piston qui descend dans l'intérieur du cylindre ; une toile sans fin qui passe au-dessous des filières reçoit les fils à leur sortie, les entraîne, les reverse sur une autre toile sans fin, et enfin, au bout d'un certain parcours, tout le dissolvant est en partie évaporé, et l'on peut recueillir le fil qui, sorti par une ouverture ronde, conserve cette forme

ronde, et, de plus, la qualité première du caoutchouc, le sulfure de carbone, comme je l'ai dit plus haut, n'altérant pas la nature de la gomme.

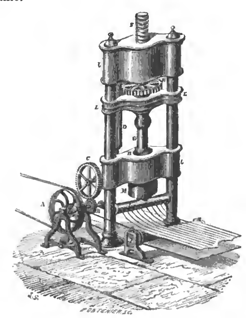


Fig. 292.—Appareil pour la fabrication des fils ronds.

H, Coffre dans lequel on introduit la pâte.
G, Piston pressant sur la pâte.
A,B,C, poulie et pignons commandant le long pignon D.
I, porte-filière.
E, roue mue par D et faisant descendre la vis F.
L,L, Guide.
J,J, montants de la presse.

Le travail ultérieur est, bien entendu, le même que celui du fil découpé ordinaire. Ce fil a l'avantage de ne pas présenter d'angles comme le fil coupé, et il a donc moins de chances d'être écorché, et par suite de casser.

### FABRICATION DES CHAUSSURES.

Il nous reste à parler d'un autre mode d'enduit venu d'Amérique et employé surtout pour la fabrication des souliers, dits américains. Le caoutchouc est mélangé avec environ deux fois son poids de substances étrangères, telles que craie, litharge, noir de fumée, soufre en fleur, etc.; ces additions détruisent l'adhésion des parties du caoutchouc, et permettent de le laminer assez facilement entre des cylindres chauffés par un courant de vapeur.

L'instrument dont on se sert pour arriver à l'application du caoutchouc sur l'étoffe consiste dans trois cylindres montés dans une même cage; on met entre les deux premiers le caoutchouc mélangé et préalablement chauffé, de manière à être malléable; une feuille mince de caoutchouc est le résultat de ce laminage. On la laisse adhérer sur le second cylindre, qui l'entraîne naturellement vers le troisième, où elle se trouverait laminée une seconde fois; mais, au moment où la feuille vient s'engager, on place l'extrémité de la pièce de toile à enduire entre cette feuille, adhérant au deuxième cylindre, et le troisième cylindre, un second laminage, ou, pour mieux dire, une pression considérable applique le caoutchouc sur la toile et le force à entrer dans ses pores; son adhérence est très-grande. Ces enduits ont l'inconvénient d'être lourds, en raison de la quantité beaucoup plus considérable de caoutchouc que l'on est obligé d'appliquer pour arriver à couvrir la surface de la toile; par contre, ils ont l'avantage d'être plus économiques et de pouvoir être mis à une forte épaisseur d'un seul coup et avec facilité.

## IV.—VULCANISATION.

### THÉORIE ET MODE D'ACTION.

Le caoutchouc, comme nous l'avons déjà dit, peut être considéré comme composé de deux parties distinctes : l'une grasse et poisseuse, l'autre solide et nerveuse. C'est la première qui joue le rôle principal dans le durcissement du caoutchouc par le froid, dans sa privation d'élasticité par l'étirage; si donc, par un moyen quelconque, on arrivait à retrancher la partie grasse ou à la transformer en partie solide, les inconvénients attribués à la présence de cette partie grasse devraient disparaître; c'est ce que réalise la vulcanisation.

Après avoir été vulcanisé, le caoutchouc n'est plus susceptible de se dissoudre; il se gonfle bien dans les dissolvants, mais il reprend sa forme et sa qualité première après l'évaporation de ces derniers. On arrive bien, il est vrai, au moyen de la chaleur du broyage, etc., à le réduire en pâte, mais ce n'est alors que le produit d'un broyage et non une véritable dissolution; il ne se ramollit plus à la chaleur, il devient, au contraire, nerveux par son application, et ce n'est qu'au-dessus de 200° qu'il commence à fondre; il ne durcit pas au froid, et après qu'on l'a pressé ou

étiré il reprend exactement sa forme première; l'action de la lumière directe a peu ou point d'action sur lui, et les acides l'attaquent fort peu; l'absence de la partie grasse, dans le caoutchouc vulcanisé, empêche qu'on ne puisse le souder sur lui-même, et enfin, les corps gras ou l'usage ne le rendent plus gluant et visqueux. Cette modification remarquable n'a pu jusqu'ici s'obtenir que par la combinaison du soufre ou d'un corps où le soufre se trouve déjà lui-même combiné; cette découverte a été, comme la plupart des choses nouvelles, due au hasard; cependant l'action du soufre chaud sur les huiles ou corps gras, connue depuis si longtemps, aurait pu faire penser à son emploi; l'honneur de cette découverte est généralement attribué à M. Goodyear, des États-Unis.

Quand on mélange une partie de soufre avec cinq à six parties d'huile, et que l'on chauffe à 150°, une partie du soufre se trouve dissous, *mais non combiné*. Par le refroidissement, en effet, ce soufre dissous se dépose; mais si l'on pousse la chaleur à 200 et 250°, l'huile se trouve décomposée, elle dégage une grande quantité d'hydrogène sulfuré qui détermine une écume considérable; peu à peu cette effervescence se calme, et bientôt la combinaison est terminée; il est probable que le soufre s'est substitué à l'hydrogène qu'il a déplacé; l'huile a pris une teinte rougeâtre et la consistance de la mélasse; si l'on emploie une partie de soufre et deux d'huile, l'opération est la même dans ses détails, mais le résultat est une masse peu adhésive, élastique et ayant le plus grand rapport avec du caoutchouc visqueux et de mauvaise qualité qui a été légèrement vulcanisé; enfin si, renversant la proportion première, on emploie 1 d'huile et 4 à 6 de soufre, on obtient un produit dur, résistant, ayant quelque analogie avec le caoutchouc durci. On comprend que si la combinaison du soufre avec l'huile peut lui donner presque entièrement l'aspect et les qualités du caoutchouc vulcanisé, on doit agir très-facilement sur le peu de partie grasse de la gomme, et lui donner les qualités remarquables dont il est privé dans l'état naturel.

Quatre moyens d'opérer existent aujourd'hui; ils consistent:

1° Dans la vulcanisation du caoutchouc naturel par immersion dans du soufre en fusion;

2° Dans le mélange de soufre ou de sulfures dans la masse, et l'application de la chaleur pour arriver à la combinaison;

3° Dans le trempage du caoutchouc naturel dans un dissolvant contenant un composé de soufre;

4° Dans un bain d'une dissolution de sulfure alcalin dans lequel on chauffe sous pression le caoutchouc naturel.

VULCANISATION PAR LE SOUFRE FONDU. — PROCÉDÉ HANCOCK.

Après avoir façonné les objets avec le caoutchouc naturel, suivant la forme qu'ils devront conserver ultérieurement, on les met à l'étuve pendant vingt-quatre à trente-six heures, de façon que les soudures se consolident parfaitement, et que les traces soit d'humidité, soit d'huile essentielle, emprisonnées ou développées pendant le travail du caoutchouc, puissent s'échapper; si on mettait le caoutchouc dans le bain de soufre chaud sans avoir pris cette précaution, des vents et des ampoules, qui en seraient la conséquence, viendraient abîmer l'objet à vulcaniser. On plonge alors dans le soufre en fusion, et marquant 130° environ, tous les objets étuvés; comme leur densité est de moitié moindre que celle du soufre, on emploie différents moyens pour les empêcher de surnager, des contre-poids, des plateaux en tôle, etc., le soufre commence à être absorbé par capillarité par le caoutchouc qui de brun devient orangé; ce n'est encore qu'un simple mélange obtenu par absorption; celle-ci peut aller jusqu'à moitié du poids du caoutchouc; retiré du bain en cet état après vingt minutes, il peut encore être soudé sur lui-même et travaillé comme à l'état naturel. Mais si on le laisse plus longtemps, la combinaison réelle s'opère, et au bout de deux à trois heures elle est complète; pendant ce temps l'on voit s'élever du soufre liquide des bulles de gaz qui sont formées par de l'acide sulfhydrique; il faut une certaine habitude pour arriver juste au degré de combinaison voulu, car trop peu de temps donne un caoutchouc trop mou, et trop, au contraire, rend la gomme trop ferme et finirait même par la rendre dure comme du bois; le caoutchouc qui reste dans le soufre en fusion un temps plus ou moins long et qui, par conséquent, en prend en combinaison une plus ou moins grande quantité, reproduit exactement les phénomènes de l'huile chauffée avec une plus ou moins forte proportion de soufre. Les causes et les résultats sont les mêmes. Pour juger du point auquel est arrivée l'opération, on a habituellement de petits morceaux de gomme de l'épaisseur des objets soumis à la vulcanisation, que l'on attache à un fil de fer que l'on plonge dans le soufre en même temps que ceux-ci; de temps en temps, on les retire et on examine si le morceau de gomme est assez vulcanisé; quand il est arrivé au point voulu, on enlève toutes les pièces du bain; ce mode de vulcanisa-

tion présente de grands inconvénients ; l'opération est difficile à conduire : le soufre, mauvais conducteur du calorique, acquiert une température plus forte au fond de la chaudière et vulcanise trop les objets qui y sont placés ; on ne peut obtenir d'une manière certaine une vulcanisation constamment semblable ; de plus, quand le caoutchouc est d'une certaine épaisseur, 6 à 8 millimètres, le dégagement de l'hydrogène ne pouvant traverser la masse y cause presque toujours des boursouflures, et le soufre ne pouvant aussi arriver que très-difficilement au centre, l'extérieur se trouve vulcanisé trop et l'intérieur pas assez. Pour des pièces d'un plus gros volume, l'opération par ce moyen devient totalement impossible.

Quand les objets sont retirés du soufre, on les plonge immédiatement dans l'eau froide, le soufre, par ce refroidissement brusque, se fendille dans la couche qu'il forme à la surface du caoutchouc, et en grattant légèrement avec une lame de couteau on l'enlève facilement ; il conserve une assez grande quantité de soufre à l'état de simple mélange, ce qui lui donne une teinte jaunâtre. Ce soufre d'ailleurs ne reste pas dans la masse du caoutchouc, un certain travail intérieur repousse à la surface les parties de soufre non combinées, et au bout d'un certain temps tout finit par être expulsé. Si l'on veut enlever après la vulcanisation tout le soufre non combiné, on fait bouillir les objets dans une dissolution de soude ou de potasse caustique concentrée : le caoutchouc absorbe par capillarité la dissolution alcaline, qui dissout et entraîne l'excès de soufre ; on lave ensuite à grande eau pour enlever le sulfure de potassium formé ; cette dernière opération a l'avantage d'empêcher cette poussière, qui salit les objets avec lesquels elle se trouve en contact, de rendre le caoutchouc plus souple et de détruire en partie la tendance à l'acidité que la présence du soufre leur communique.

VULCANISATION PAR LE SOUFRE MÉLANGÉ.—PROCÉDÉ GOODYEAR.

Le second mode de vulcanisation, qui est le plus généralement adopté, diffère du précédent en ce que, au lieu de laisser au hasard et à l'imprévu la dose de soufre à absorber ou combiner avec le caoutchouc, on la détermine d'une manière exacte. Après avoir.pesé la quantité de soufre, qui varie de 7 à 10 pour 100 du caoutchouc employé, on le mélange à la gomme soit à l'aide d'un dissolvant, soit au moyen d'un pétrisseur. Quand tout est réparti bien uniformément dans la masse, on la travaille d'après les

moyens indiqués plus haut pour l'obtenir en feuilles, fils, etc.; puis ces feuilles, ces fils ou les objets façonnés sont enfermés dans des chaudières assez fortes pour résister à une haute pres-

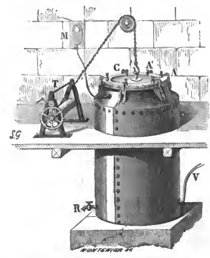



Fig. 293.—Chaudière à vulcaniser.

C, couvercle mobile.
A,A' pattes en fer destinées à le maintenir.
V, arrivee de vapeur.
R, robinets de vidange.
M, manomètre.
T, treuil.

sion; on y introduit de la vapeur dont la chaleur et la pression sont mesurées et indiquées par un manomètre. Deux à trois heures de chauffe à quatre atmosphères sont une moyenne assez bonne. La chaleur, comme on le conçoit, est égale partout; de plus, la pression considérable qui existe également partout dans l'appareil comprime fortement le caoutchouc et l'empêche, comme cela a souvent lieu dans le bain de soufre, de se boursoufler. On peut, par ce moyen, confectionner des morceaux d'un volume considérable et les vulcaniser parfaitement; le soufre étant réparti également dans la masse se combine partout également avec elle. On peut, au lieu d'appareils dans lesquels la vapeur est introduite comme moyen de chauffage, employer des fours ou étuves chauffés au degré voulu, c'est-à-dire de 130 à 150°; ces étuves sont généralement employées pour la vulcanisation des souliers en caoutchouc vernis; en effet, le vernis serait détruit ou au moins rendu laiteux, si on le mettait en contact avec la vapeur; dans la fabrication des chaussures vernies, après avoir obtenu au moyen du

cylindre déjà décrit un enduit épais ou plutôt l'application d'une feuille sur une étoffe, et plus ordinairement sur un tricot qui permet l'allongement sur un seul sens, on procède à la confection du soulier : elle est assez semblable à celle des souliers en cuir, seulement au lieu de coudre, visser ou clouer, on soude et on colle, au moyen de la dissolution, toutes les pièces qui composent la chaussure (semelle, empeigne, renfort du talon, etc.); on donne ensuite une couche ou deux d'un vernis dont la composition est un secret pour chaque fabricant, mais dont la base est l'huile de lin cuite; le caoutchouc est mélangé seulement de 5 à 7 pour 100 de soufre et d'environ 2 fois son poids de craie, litharge, noir, etc. Les formes sur lesquelles les souliers sont façonnés sont alors suspendues dans un four où l'on porte la température à 130° environ pendant trois heures; il faut que toutes les substances mélangées soient parfaitement sèches, sans quoi les moindres traces d'humidité, augmentant de volume par la chaleur appliquée, amèneraient des boursouflures au caoutchouc qui n'a pas, dans le four, à supporter une forte pression à sa surface comme dans les appareils où la vapeur est introduite comme mode de chauffage, ce qui empêche les soufflures de se produire dans ce dernier cas.

VULCANISATION PAR LE CHLORURE DE SOUFRE. — PROCÉDÉ PARKES.

Le troisième mode de vulcanisation consiste dans l'emploi d'un liquide qui, à froid, jouit de la propriété de se combiner avec la partie grasse du caoutchouc, en lui donnant les qualités de la partie solide; ce liquide est le chlorure de soufre. Une quantité très-petite suffit pour opérer le changement. Pour faire pénétrer le chlorure dans le caoutchouc, on en mélange une partie avec 40 à 50 de sulfure de carbone; on y plonge alors le caoutchouc, il absorbe rapidement le dissolvant avec le 40e de chlorure qui y est mélangé; on retire au bout de deux minutes environ pour une feuille de 1 millimètre d'épaisseur, et on laisse évaporer le dissolvant; quand la feuille ou l'objet ont une épaisseur plus considérable, on retire aussi du bain au bout de deux ou trois minutes, mais on plonge alors l'objet dans un vase plein d'eau; le dissolvant et le chlorure de soufre ont alors le temps de pénétrer jusqu'au centre, sans que la surface reste en contact avec eux pendant un temps considérable, ce qui la vulcaniserait trop; le dissolvant ne peut s'évaporer, enfermé par l'eau dans laquelle le caoutchouc est plongé. Quand on juge que la masse a été égale-

ment imbibée, on sort le caoutchouc de l'eau et on laisse le dissolvant s'évaporer. Au reste, quand l'épaisseur du caoutchouc à vulcaniser par ce moyen dépasse 3 à 4 millim., l'opération ne se fait pas également. Cette vulcanisation présente un inconvénient qui en a fait rejeter généralement l'emploi ; une réaction acide très-forte se manifeste au bout de peu de temps, et le caoutchouc se brise sous le moindre effort. L'humidité décompose le chlorure, qui n'est pas entré en combinaison avec le caoutchouc et qui, comme le soufre dans les autres vulcanisations, doit être toujours en excès ; il se dépose du soufre ; l'oxygène de l'eau est mis en liberté et son hydrogène s'unit au chlore pour former de l'acide chlorhydrique. Le chlorure de soufre agit sur les corps gras ou les huiles comme le soufre à chaud ; il les coagule et les solidifie instantanément, mais sans dégagement d'hydrogène : la masse se prend en une gelée transparente et élastique.

#### VULCANISATION PAR LES SULFURES ALCALINS. — PROCÉDÉ GÉRARD.

Le quatrième moyen consiste dans l'immersion du caoutchouc naturel dans une solution de persulfure de potassium de 25 à 30 degrés Baumé, maintenue dans un appareil clos à la température d'environ 150 degrés (5 atmosphères de pression), pendant l'espace de trois à quatre heures. Le caoutchouc se vulcanise parfaitement, et quand il a été bien lavé, sa surface est lisse et douce au toucher comme du velours. Malheureusement, ce moyen de vulcanisation ne peut s'appliquer, comme le premier et le troisième modes, qu'à des objets de peu d'épaisseur. La réaction acide n'est pas à craindre dans les caoutchoucs traités par ce moyen.

#### CAOUTCHOUC ALCALIN.

Nous avons indiqué plus haut les différences qui existent entre le caoutchouc naturel et le caoutchouc vulcanisé, ainsi que les qualités qui rendent ce dernier bien supérieur dans l'emploi ; mais il arrive souvent que le traitement par le soufre, qui lui avait donné des qualités nouvelles, est, par la suite, cause de sa complète détérioration ; en effet, une sorte de fermentation acide se développe assez habituellement après un temps plus ou moins long, et quand elle ne le détériore pas complétement, elle le rend moins souple et moins résistant ; une légère humidité, emprisonnée pendant deux ou trois mois dans une feuille de caoutchouc, amène cette réaction ; une application de chaleur assez élevée et prolongée la produit aussi ; de plus, dans ce dernier cas, le caout-

chouc se durcit et devient écailleux à sa surface, et enfin ne conserve du caoutchouc que le nom. Pour obvier à ces inconvénients, on emploie avec assez de succès des bains bouillants de soude ou de potasse caustique, comme nous l'avons dit précédemment; mais leur action ne peut avoir lieu que sur des objets d'une très-petite dimension ou épaisseur ; pour des blocs d'un certain volume, il n'y faut plus songer. Nous avons remédié à cette tendance du caoutchouc en le mélangeant avec une base terreuse, qui, comme la chaux légèrement hydratée, peut, par sa grande finesse, se mêler intimement à la masse. Les objets sont façonnés comme d'habitude ; la vulcanisation a lieu dans les chaudières au moyen de la vapeur, comme nous l'avons indiqué pour le second moyen ; ce caoutchouc a toutes les qualités de ceux qui ont été traités par le soufre ou les sulfures, mais il possède encore une ténacité plus grande et la propriété remarquable de résister sans altération, et pendant des années, à une température élevée jusqu'à 180 degrés. Il peut, par ce motif, être employé avec le plus grand succès pour les joints et fermetures de chaudières, de machines, tuyaux de vapeur, etc.; la réaction alcaline que donne cette sorte de caoutchouc vulcanisé nous a conduit à lui donner le nom de caoutchouc alcalin. Une quantité de 3 à 10 pour 100 de chaux est suffisante pour atteindre le résultat désiré.

G. GÉRARD.

## CHAPITRE II.—CAOUTCHOUC DURCI.

### NATURE DU CAOUTCHOUC EMPLOYÉ.

L'industrie du caoutchouc durci fait exclusivement usage de la gomme de l'Inde, dite Java (nerveuse).

La gomme dite du Para ne peut être employée à cause de son prix élevé ; d'ailleurs, elle est moins nerveuse que la première, et remplirait moins bien le but que l'on se propose.

La gomme dite du Gabon (poisseuse) ne peut, dans aucun cas, être employée pour le caoutchouc durci, soit seule, soit en mélange dans quelque proportion que ce soit. Elle se mélange très-mal et très-irrégulièrement, à cause de la différence de température à laquelle se ramollissent et se cuisent ses différentes parties. Elle communique, d'ailleurs, à la masse une grande sécheresse, la

rend cassante et lui donne, en un mot, des propriétés contraires à celles que doit avoir le caoutchouc durci, au moins pour le plus grand nombre de ses applications.

### NETTOYAGE DU CAOUTCHOUC.

Les blocs, après avoir été ramollis dans un bain d'eau chaude de 60 à 80°, sont coupés, soit à la hache et à la cisaille, soit au moyen de machines, en morceaux ayant à peu près la grosseur d'un œuf. Ces morceaux sont placés ensuite dans un appareil nommé *pile,* qui n'est autre que l'appareil employé dans les papeteries pour déchiqueter les chiffons, etc., c'est-à-dire une cuve ovale de 3 mèt. de long sur 1 mèt. 50 centim. de large, et 60 centimètres de hauteur; dans le petit diamètre de cette cuve est placé un arbre muni d'un tambour garni de lames, et qui tourne sur un plan concentrique, également muni d'un tambour garni de lames. On fait passer sous ce tambour les morceaux qui sont ainsi déchiquetés dans le but d'en détacher toutes les matières étrangères, telles que graviers, feuilles et bois secs, terre, etc., qui s'y trouvent mélangés lors de la récolte. Cette opération se fait à l'eau froide. Les morceaux ainsi déchiquetés sont étendus sur un séchoir; quand ils sont secs, on les bat; puis on les place dans un bain alcalin à 10 ou 12°, composé soit de chaux, soit de potasse, sel de soude, etc., ou de l'un et l'autre de ces agents. L'action de ce bain doit être prolongée au minimum quarante-huit heures, après quoi on retire les morceaux, on les passe une deuxième fois à la pile, on étend de nouveau au séchoir, et le nettoyage est alors complet.

La fabrication du caoutchouc durci exige que la gomme soit nettoyée et purgée de la manière la plus parfaite, car le moindre corps étranger produit un défaut dans la pièce confectionnée.

### BROYAGE ET MÉLANGES.

La gomme nettoyée, comme il est dit, est broyée dans un laminoir chauffé à environ 50 à 60°, dont les cylindres, ayant un diamètre de 30 à 35 centimèt., tournent à une vitesse différente afin de produire un frottement considérable et inégal. La pièce soumise ainsi au laminoir pèse, en général, 6 kilogr. On lui ajoute peu à peu la fleur de soufre qu'elle doit renfermer. Celle-ci doit être de la plus grande pureté, et tamisée au tamis métallique coté n° 100. L'opération complète doit durer cinquante à soixante minutes.

Les proportions de Goodyear, pour le mélange, sont 2 parties gomme, 1 partie fleur de soufre. Mais elles ne peuvent être observées pour toutes les applications.

Ainsi, par exemple, pour la baleine, les cannes, les baguettes à fusil et tous les objets demandant de l'élasticité, de la souplesse, il faut les modifier en diminuant le soufre. Pour les disques de machines électriques, règles, supports de tabourets électriques, coussinets, etc., etc., qui, au contraire demandent de la rigidité, on l'augmente; mais dans aucun cas, l'écart ne peut être plus grand que 20 pour 100 au minimum, et 35 pour 100 au maximum. Si la quantité de soufre était moindre de 20 pour 100, le durcissement ne s'opérerait pas; et l'on n'a reconnu jusqu'ici aucune utilité à l'élever au delà de 35 pour 100.

Lorsque la gomme est broyée, comme il est dit plus haut, et qu'elle forme une pâte bien homogène d'une couleur marron foncé, on y introduit, sans quitter le laminoir, la fleur de soufre dans la proportion convenable. Au fur et à mesure que le mélange s'opère, la gomme perd la couleur marron foncé pour prendre la couleur ocre jaune qu'elle conserve jusqu'au moment de la cuisson, opération qui lui communique une couleur noire parfaitement nette et pure.

CUISSON.

La cuisson se fait par la vapeur. Les objets à cuire sont placés dans un appareil (habituellement une chaudière cylindrique hermétiquement close), dans lequel on fait arriver la vapeur dont on élève la pression jusqu'à 4 $\frac{1}{2}$ atmosphères. La durée de la cuisson est de sept heures, depuis le moment où l'on est monté en pression. Cette opération demande la plus grande surveillance, parce que quelques degrés de trop suffisent pour brûler les matières, et quelques instants d'abaissement dans le cours de la cuisson peuvent obliger à recommencer l'opération.

Pour certaines épaisseurs de matières, 12 millim. et au-dessus, par exemple, la cuisson doit être prolongée pendant huit, neuf et même jusqu'à douze heures; mais, dans aucun cas la pression ne doit excéder 4 $\frac{1}{2}$ atmosphères.

Cette marge de huit à douze heures pourrait sembler assez élastique (elle correspond en effet à 33 pour 100), mais il faut dire qu'aucune base fixe n'a pu jusqu'ici être établie pour la cuisson du caoutchouc durci. Ainsi, à plusieurs reprises, il a été fait, dans le même appareil, des cuissons de pièces ayant les mêmes épaisseurs, formées de mêmes matières avec les mêmes pro-

portions de soufre, en maintenant la température et la surveillant identiquement au même degré, et l'on a obtenu après huit heures des pièces parfaitement cuites, tandis que d'autres fois, après dix heures, on avait des pièces qu'il fallait remettre à la cuisson pendant deux ou trois heures. Souvent, d'ailleurs, on trouve dans la même cuisson, des pièces de plus fortes épaisseurs assez cuites et d'autres d'épaisseurs moindres non cuites.

La température doit être élevée graduellement, et plus ou moins vite, selon les épaisseurs de matières à cuire. Le temps demandé pour arriver au maximum de température est, dans tous les cas, commandé par la capacité de l'appareil.

Quand la matière n'est pas assez cuite, elle reste molle sans aucun nerf, elle ressemble alors à du cuir bouilli, et elle est d'une couleur verdâtre foncée, suivant qu'elle se rapproche plus ou moins de son point de cuisson parfaite. Quand elle est brûlée, elle est spongieuse, creuse; et ressemble beaucoup à de la suie. Dans le premier cas, on peut compléter la cuisson. Dans le deuxième cas, la matière est entièrement perdue, sans emploi possible.

Pour la confection des objets divers en caoutchouc durci, avec la pâte préparée comme il a été dit plus haut, il faut, dans la presque totalité des cas, transformer cette pâte en plaques d'épaisseurs variables, selon leur destination. Ces plaques se font au moyen d'une calandre, et s'enroulent sur une toile sans fin, pour être coupées ensuite et placées sur des plaques de tôles, sur lesquelles on les dispose pour la cuisson. Ces plaques sont débitées ensuite soit à la scie circulaire, soit à la cisaille (en les amollissant par la chaleur), soit par tout autre moyen.

On peut obtenir, par le moulage de la pâte, des objets qui se cuisent dans le moule; mais un inconvénient très-grave, entre autres, se présente dans ce cas : pendant la cuisson, les dilatations qui s'opèrent, tant du moule en métal (généralement étain ou laiton), que de la matière elle-même, étant différentes, ainsi que les retraits dus au refroidissement, il se produit des défectuosités ou des ruptures assez nombreuses pour que ce système ne soit pas employé dans la pratique.

Certains objets de tabletterie, les boutons, les poignées de cannes et de portes, les ornements divers, les ustensiles de métiers et filatures, etc., s'obtiennent par le moulage, en employant des matières déjà durcies, comme il est dit plus haut et

que l'on a préalablement réduites en poudre ou en menus fragments; on en charge le moule, et, pour obtenir l'adhérence et l'agglomération par transmission de chaleur, on emploie des carreaux en fer chauffés au rouge noir. Les objets ainsi obtenus par le moulage n'ont plus au point de vue de la souplesse et de l'élasticité, les propriétés du caoutchouc durci; ils peuvent être assimilés sur ce point à l'écaille ou à la corne.

Pour travailler le caoutchouc durci, on emploie généralement les mêmes outils que pour les corps durs, tels que la corne et les métaux, ce sont la lime, le grattoir, la scie. Le caoutchouc durci, qui est d'un très-beau noir, prend un poli très-brillant sans le secours d'aucun vernis; l'éclat qu'il possède ne fait, d'ailleurs, qu'augmenter par l'usage.

MARTIN.

## CHAPITRE III.—GUTTA-PERCHA.

### ORIGINE ET PROPRIÉTÉS NATURELLES.

La gutta-percha est une substance qui a beaucoup d'analogie avec le caoutchouc. A première vue cependant ces deux corps semblent très-différents. En effet, à la température ordinaire, le caoutchouc jouit d'une grande élasticité; il peut, après avoir été tiré et allongé facilement en tous sens, revenir à sa forme première. La gutta est complétement privée de cette élasticité; elle ne possède que celle d'un morceau de cuir un peu roide, dont du reste elle offre assez l'aspect. A chaud, dans l'eau à 100 degrés, le caoutchouc ne change pas, ou du moins son changement est peu appréciable : il devient seulement un peu plus élastique ; la gutta, au contraire, s'amollit considérablement et peut alors être pétrie avec facilité. Cependant ces deux corps ont beaucoup d'analogie. On peut, en effet, comme nous le verrons bientôt, communiquer à cette dernière presque toutes les propriétés physiques du caoutchouc.

La gutta est un suc laiteux qui s'écoule, comme le caoutchouc, d'un arbre (*isonandra percha*) croissant au midi de l'Asie, dans l'île de Singapore, dans les nombreuses îles qui sont au sud de son détroit, dans les forêts de Lahore, sur la côte sud-est de Bornéo, etc. Cet arbre, dont le bois est tendre et spongieux, atteint,

dit-on, la hauteur de 20 mètres sur 1 de diamètre. C'est par un moyen barbare ou tout au moins désastreux pour l'avenir, que l'on récolte presque toute la gutta venue en Europe. Les Malais, qui se livrent à ce travail, coupent l'arbre par le pied et le placent dans une position inclinée, de manière que la séve s'égoutte dans des vases qu'ils ont placés sous la partie tranchée. On assure cependant que le moyen des incisions employé pour la récolte du suc du caoutchouc commence à être en usage.—C'est en 1822 que cette matière fut envoyée pour la première fois en Europe par M. Montgommerie, docteur en médecine habitant Singapore. Son application aux arts est d'une époque plus récente.

La gutta nous arrive en petits pains ronds ou carrés, ayant une forme un peu aplatie. On en trouve trois qualités distinctes : la première, jaunâtre, fibreuse et nerveuse, est la meilleure; la seconde, un peu rougeâtre, ayant un aspect assez semblable à la première, mais un peu moins nerveuse; enfin une troisième, friable, un peu poisseuse et d'un aspect blanchâtre ; cette dernière est généralement enveloppée avec de la gutta de première et de seconde qualité.

La gutta-percha, par sa composition, est isomérique avec le caoutchouc.

Elle surnage l'eau généralement, mais quand elle a subi à froid une très-forte pression, qui l'a en quelque sorte écrouie, elle devient plus dense et tombe au fond du vase; il en est de même quand on la laisse longtemps dans l'eau à l'état de feuille très-mince; cette eau, par capillarité, s'introduit et finit par remplir les petits vides qui se trouvent dans la masse; alors elle tombe au fond. Sa densité doit donc être regardée comme plus grande que celle de l'eau. Cependant on l'évalue habituellement à 0,975 ou 0,980.

M. Payen a trouvé que la gutta se compose de trois parties distinctes; il leur a donné les trois noms suivants : *gutta, albane, fluavile*. Elles se rencontrent en proportions variables. Voici les moyennes qu'il indique :

| | |
|---|---|
| Gutta | 75 à 82 |
| Albane | 19 à 14 |
| Fluavile | 6 à 4 |
| | 100 à 100 |

Le premier de ces corps jouit de la propriété que l'on remarque dans la gutta ordinaire. L'albane a la propriété de se dissoudre

dans l'alcool anhydre bouillant et de cristalliser par le refroidissement en groupes de petites lamelles. La fluavile, que l'on extrait par l'alcool froid, reste en résidu amorphe jaunâtre, lorsqu'on évapore à siccité.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, la gutta se ramollit à la chaleur; vers 50 degrés elle devient plus flexible et finit, vers 100 degrés, par se ramollir complétement. En cet état, on peut la pétrir et lui donner toutes les formes désirables avec la plus grande facilité. Par le refroidissement elle reprend sa solidité. Elle jouit d'une très-grande force, surtout lorsqu'à froid on lui a fait subir un vigoureux étirage ou laminage. Elle peut s'allonger jusqu'à quatre fois sa longueur primitive et gagner alors le double en résistance; la matière, celluleuse d'abord, devient par ce travail fibreuse et très-résistante dans le sens de la longueur; mais, par contre, elle cède ou se déchire facilement si l'on applique l'effort dans le sens transversal. La réunion ou la soudure de la gutta-percha n'offre aucune difficulté. On présente à la chaleur les deux extrémités à réunir; quand elles sont ramollies, on les applique l'une sur l'autre; elles se collent, et la jonction est parfaite.—Il faut bien se garder, dans ce cas, de présenter les extrémités à réunir au *feu* ardent ou d'y passer un fer chauffé au *rouge:* la gutta, dans ce cas, non-seulement se ramollit, mais fond; elle se soude il est vrai, mais la soudure n'est pas solide, la partie *fondue* reste poisseuse, sans reprendre sa dureté et sa solidité première. Cette substance est au plus haut point électrisable par le frottement.

La gutta est, comme le caoutchouc, et peut-être moins encore que celui-ci, insensible à l'action des acides et des alcalis; aussi s'en sert-on avec avantage pour construire des entonnoirs, tubes, siphons, etc. Les acides sulfurique et nitrique monohydraté, ce dernier surtout l'attaquent cependant assez rapidement.

La gutta-percha se dissout à froid et avec la plus grande facilité dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme. Cette dissolution ne s'opère pas de la même façon que celle du caoutchouc. Ce dernier, comme nous l'avons dit, commence par se gonfler, à la manière d'une éponge, en absorbant le dissolvant, puis, peu à peu la dissolution se fait; la gutta, au contraire, ne se gonfle pas, mais fond peu à peu de sa superficie au centre. La dissolution a un aspect rougeâtre et trouble; si elle est étendue (15 à 20 de sulfure pour 1 de gutta), on peut la filtrer à travers une mousseline fine qui retient les impuretés et la partie colorante rougeâtre; l'on a ainsi un liquide limpide et presque incolore. En répétant

plusieurs fois cette opération on arrive à la blanchir complétement. En faisant évaporer le dissolvant à l'abri du contact de l'air, on a pour résidu la gutta épurée, qui se présente sous l'aspect d'une masse blanche assez semblable à de la cire vierge, mais plus transparente.—L'essence de térébenthine, la benzine, l'huile de schiste, celle de houille, peuvent la dissoudre à *chaud;* leur action est presque nulle à froid.—Quand on laisse refroidir la dissolution, la gutta se sépare et forme une espèce de gelée en grumeaux.

L'alcool précipite la gutta de ses dissolutions exactement commo le caoutchouc; si la dissolution a été faite à l'aide du chloroforme ou du sulfure de carbone, la gutta précipitée est dans son état de pureté primitif, mais si c'est à l'aide d'un des carbures d'hydrogène ci-dessus, la gutta précipitée retient toujours une partie de ce dissolvant dont on ne peut la débarrasser, et qui la rend collante et poisseuse.

La gutta est un corps très-imperméable; la légère pénétration qui s'opère à sa surface, au contact de l'eau, peut être regardée comme insignifiante. Elle éprouve à l'air une altération qui gagne peu à peu de la surface au centre; cette altération est assez semblable à celle qui attaque souvent le caoutchouc vulcanisé, surtout quand ce dernier, en feuilles ou couches minces est plié ou roulé sur lui-même, et qu'un peu d'humidite se trouve interposée: une odeur piquante, acide, se dégage; la surface commence par devenir *dure* et sans élasticité; elle se fendille quand on plie l'objet, même légèrement. Cette réaction continuant, la masse tout entière est décomposée, et la gutta peut se réduire en minces morceaux par le moindre effort. Pour remédier à cet inconvénient, on lui ajoute ordinairement 10 à 12 pour 100 de cire, ou plus souvent de suif non épuré. On arrive assez bien, de cette façon, à éviter l'oxydation tout en donnant du liant à la matière. Quand on la chauffe dans une cornue, elle se comporte exactement comme le caoutchouc; elle fond, distille, en laissant un léger résidu charbonneux; les huiles pyrogénées provenant de la distillation entrent en ébullition à différents degrés, comme celles du caoutchouc, avec lesquelles elles sont isomériques; leur odeur aussi est semblable.

Les différences sensibles entre ces deux corps sont donc:

1° A froid, élasticité dans l'un, rigidité dans l'autre,

2° A chaud, augmentation légère de l'élasticité dans l'un, ramollissement complet dans l'autre.

Nous verrons que la vulcanisation donne à la gutta l'élasticité

dont elle manque à froid et l'empêche de se ramollir à la chaleur, en un mot la rend semblable au caoutchouc vulcanisé; une roideur plus grande permet seulement de distinguer alors les produits.— On trouve dans les caoutchoucs plusieurs espèces qui tiennent le milieu entre le caoutchouc et la gutta. Ainsi la gomme appelée vulgairement *cuir de bœuf* se ramollit dans l'eau bouillante un peu comme la gutta; on peut la mouler, quoiqu'elle conserve, comme le caoutchouc ordinaire, une élasticité permanente.— On trouve encore, dans les masses de caoutchouc de Java, des parties blanchâtres tirant sur le gris qui participent aussi des propriétés des deux corps.

FABRICATION DES OBJETS EN GUTTA NATURELLE.

La gutta-percha, quand elle arrive en Europe, contient une grande quantité d'impuretés, du bois, de l'écorce, du sable, de la terre, etc. Plusieurs moyens d'épuration sont en usage; nous indiquerons ceux que l'expérience a démontrés les meilleurs.

On commence, soit par découper le pain de gutta en copeaux très-minces au moyen d'un fort plateau circulaire en fonte, sur lequel sont fixées des lames dépassant légèrement sa surface (cet outil est une espèce de coupe-racine solidement construit); soit par réduire ce pain en pulpe au moyen de l'outil employé pour râper les betteraves; celui-ci consiste en un arbre sur lequel sont enfilées et fixées solidement une grande quantité de disques de scie circulaires; c'est, en quelque sorte, une grosse râpe cylindrique dont les dents, longues et fort aiguës, viennent facilement déchiqueter le pain de gutta à mesure qu'on le fait avancer contre sa circonférence animée d'une grande vitesse. — Réduite en copeaux ou en sciure, la gutta est lavée et agitée vigoureusement dans l'eau froide, au moyen de cylindres armés tantôt de couteaux tranchants, tantôt de bandes de fer fixées sur champ dans leur longueur et dépassant de quelques centimètres. Ces cylindres tournent dans une espèce d'auge garnie aussi intérieurement de lames de fer; le mouvement de rotation entraîne l'eau et la gutta qui surnage, et éprouve un froissement considérable en passant entre l'auge et le cylindre, qui la déchire, la divise de nouveau et en sépare les impuretés. Enfin, après avoir subi plusieurs opérations semblables dans différentes eaux, on la fait arriver dans un compartiment contenant de l'eau chaude; elle se ramollit, se soude, et est enlevée ensuite de la cuve au moyen d'une toile sans fin dont une extrémité plonge dans l'eau.

D'autres fois, on la fait ramollir dans un dissolvant et on lui fait traverser, par pression, des toiles métalliques étagées par degré de finesse et fixées dans le bas du cylindre d'une presse. On peut même se dispenser d'ajouter un dissolvant en chauffant, au moyen d'un courant de vapeur et d'une double enveloppe, le cylindre dans lequel on met la pâte déjà chaude. On comprend que les impuretés sont, dans ce cas, arrêtées par les toiles métalliques, qui font l'office de filtre. Au reste, ces deux derniers moyens sont généralement peu employés. Un procédé qui nous semble beaucoup plus simple et nous a bien réussi est de la nettoyer, comme le caoutchouc, au déchiqueteur. (Voir page 409.) Seulement, au lieu d'eau froide on emploie une eau légèrement chaude. Enfin, si l'on veut avoir la gutta à l'état de pureté le plus parfait, il faut la dissoudre dans une assez grande quantité de sulfure de carbone et soutirer le milieu du liquide, que l'on aura laissé reposer plusieurs jours; les traces de sable, terre, etc., tombent au fond, le reste surnage; on peut encore, pour plus de sécurité, filtrer dans une mousseline serrée. La gutta une fois épurée est chauffée dans une chaudière à double fond pour porter la masse à une température un peu supérieure à 100 degrés, dans le but d'éliminer totalement l'eau ou les traces d'humidité qui pourraient s'y trouver mêlées. Cette opération est très-importante, car s'il restait quelques traces d'eau, elle se trouveraient emprisonnées lors du laminage ou étirage, empêcheraient l'adhérence des surfaces entre lesquelles elles seraient emprisonnées et donneraient un produit *pailleux*. L'humidité une fois bien expulsée, on lamine la matière chaude entre des cylindres chauffés, à surfaces planes, si l'on veut des feuilles unies: avec des cannelures, si l'on veut des fils ou cordes: à parties creuses et plates d'une largeur et d'une profondeur variée, pour obtenir des lanières ou courroies, etc. Pour les courroies, on fait le plus communément une feuille large de l'épaisseur voulue, et on y coupe les bandes à la largeur désirée.

Pour les tuyaux, la fabrication est la même que celle indiquée pour les tuyaux de caoutchouc par pression, avec cette différence que le tuyau est reçu à sa sortie dans une longue auge ou gouttière pleine d'eau froide destinée à refroidir la gutta.

Pour recouvrir les fils télégraphiques, l'opération est la même; seulement, elle se complique un peu par l'introduction que l'on doit faire du fil de cuivre au centre de la filière. Voici le moyen employé pour arriver à ce but: la filière, au lieu d'être placée sui-

vant une ligne continuant l'axe du cylindre de la presse, est placée, au contraire, perpendiculairement à cet axe, et l'extrémité de son bec vient déboucher sur le devant de la presse ; une autre espèce de filière ou d'entonnoir ayant un trou cylindrique de la grosseur du fil de cuivre à enduire est disposée sur le derrière de la presse, et la ligne de son axe est la même que celle de la filière de sortie ; la partie conique, ou, si l'on veut, le bec de cet entonnoir se trouve être placé dans l'intérieur de la presse, au lieu de l'être au dehors comme celui de la filière de sortie, et l'extrémité en est, de plus, assez rapprochée de l'entrée intérieure de la filière ; en enfilant et poussant un fil de fer dans cet entonnoir, il vient donc sortir sur le devant de la presse par le milieu du trou de la filière : plus le diamètre du trou de cette filière est grand par rapport à celui du fil métallique, plus aussi la couche de gutta est épaisse. L'opération est facile à comprendre : la gutta, mise chaude dans le cylindre chauffé de la presse, est poussée par le piston, qui la fait sortir par la filière, au centre de laquelle passe en même temps le fil de cuivre, qui se trouve ainsi enveloppé et enfermé dans un tube adhérent ; il traverse ensuite une longue rigole pleine d'eau froide, où la gutta se refroidit et reprend sa solidité habituelle.

Les cadres, moulures, sculptures diverses, etc., etc., s'obtiennent avec la plus grande facilité en comprimant dans des moules solides et chauds la gutta chaude, et par conséquent à l'état plastique. Quand le moule présente de grands détails, et que l'on craint l'emprisonnement d'un peu d'air dans les plus profonds, on répand, sur le moule chauffé, au lieu d'une masse pâteuse, de la gutta râpée et par la pression on la fait pénétrer ; l'air s'échappe alors facilement par les petits intervalles, que chacun des grains laissent entre eux. Les feuilles, les lanières, les tubes, cordes, etc., doivent, comme je l'ai dit en parlant des qualités naturelles de la gutta, subir un laminage ou un étirage à froid; leur substance de celluleuse devient fibreuse et acquiert une force au moins double. La dissolution est encore un moyen employé pour l'application de la gutta ; mais, en raison de son prix de revient plus élevé et surtout de la facilité du travail de la matière à chaud, ce moyen est d'un usage peu fréquent. On peut l'appliquer pour obtenir des feuilles d'une légèreté, d'une finesse et d'une transparence remarquables ; on verse une dissolution très-étendue (1 de gutta bien pure dans 10 ou 15 de sulfure de carbone) sur une glace ou surface, très-unie ; on couvre, pour empêcher une évaporation trop rapide, et, par suite,

un refroidissement considérable, avec condensation de l'humidité de l'air, ce qui occasionnerait des gouttes d'eau qui tacheraient la feuille.

Si l'on veut donner de la souplesse à la gutta, on mélange avec elle une quantité plus ou moins grande de caoutchouc ; si au contraire on veut lui donner plus de roideur, on y ajoute à chaud de la gomme laque, qui se mélange parfaitement avec elle ; on fait ce mélange en général pour compenser la souplesse un peu grande qu'apporte l'addition de suif déjà indiquée dans le but de prévenir l'oxydation.

La gutta-percha a eu un très-grand nombre d'applications; malheureusement la facilité avec laquelle elle se ramollit à la chaleur est venue arrêter son développement, qui eût été sans doute énorme. Elle est employée le plus généralement à la fabrication des courroies, des robinets, pompes, soupapes, clapets, tubes, pour acides ou tous autres liquides, des chaussures, semelles, vases divers, entonnoirs, d'objets moulés de toutes sortes, de feuilles, fils pour applications diverses, et enfin pour remplacer les éclisses et les bandages dans les cas de fracture.

### VULCANISATION DE LA GUTTA-PERCHA.

La gutta-percha peut, comme le caoutchouc, se combiner parfaitement avec le soufre ou les sulfures, soit seule, soit mélangée en plus ou moins grandes proportions avec le caoutchouc. Tout ce que nous avons dit sur ce dernier, à l'article vulcanisation, peut s'appliquer à la gutta, toujours bien entendu avec quelques légères modifications.

La première et la plus importante condition est de chauffer de 150° à 160° pendant quelques heures la masse de gutta avant de faire le mélange du soufre ; cette application de chaleur a pour but de chasser une huile essentielle qui semble s'en dégager plus facilement que du caoutchouc. Si l'on ne prenait pas cette précaution, ce dégagement aurait lieu au commencement de l'application de la chaleur nécessaire pour produire la vulcanisation, il produirait des soufflures et des ampoules dans la matière, et la forme étant ensuite fixée d'une manière définitive par la combinaison du soufre, il en résulterait des produits spongieux et sans valeur. On peut encore mélanger 2 à 3 pour 100 de soufre et chauffer comme pour une vulcanisation ordinaire ; la quantité de soufre n'est pas assez considérable pour obtenir une vulcanisation, mais elle suffit pour détruire l'inconvénient signalé ci-dessus.

Après ce traitement préalable, la gutta se vulcanise comme le caoutchouc ordinaire; elle devient élastique à froid et ne peut plus se ramollir à la chaleur : c'est, en un mot, un caoutchouc plus roide et moins extensible que le caoutchouc ordinaire.

GUTTA DURCIE.

On prépare également de la gutta dure qui peut servir aux mêmes usages que le caoutchouc durci. Le travail est le même que pour le caoutchouc et la gutta souples; la quantité de soufre varie seule ainsi que le temps d'application de la chaleur. En effet, au lieu de 6 pour 100 de soufre que l'on emploie en moyenne pour une vulcanisation ordinaire, on en met 30 à 40, et l'on applique la chaleur pendant un temps deux et trois fois plus long.

La gutta, après son durcissement, est d'un beau noir et d'une dureté variant de la corne à l'ivoire; elle peut se couper comme ces deux corps, et elle a l'avantage, surtout sur le premier, de n'avoir ni fil ni sens, propriété précieuse pour beaucoup d'applications.

Pour obtenir une gutta dure, soit seule, soit mélangée avec du caoutchouc, d'une couleur autre que noire, on y ajoute en sus du soufre, des couleurs en poudre sur lesquelles le soufre ne peut réagir à la température de 160°. Jusqu'ici il a été très-difficile, pour ne pas dire impossible, d'obtenir des nuances un peu vives. En voici la raison : la gutta comme le caoutchouc, comme les huiles, brunit et noircit par l'application de la chaleur; si l'on a mélangé et fait combiner avec elle un peu de soufre, le noircissement est de beaucoup plus sensible, et si enfin, comme pour ce qui nous occupe, la quantité de soufre est considérable, le produit après combinaison est tout à fait noir : par conséquent, quelque belle et quelque vive que soit la nuance du pain auquel on vient d'ajouter les poudres colorantes, la teinte noire, que l'opération du durcissement viendra développer, la rendra terne et d'un aspect sale.

Les applications de la gutta durcie sont les mêmes que celles du caoutchouc. On en fait des peignes, des baleines de corset, de parapluie, des cadres estampés et autres menus objets imitant les bois sculptés, des dentiers artificiels, etc.

G. GÉRARD.

# CENDRES DE VARECHS

## I. NATURE ET ORIGINE DES CENDRES DE VARECHS.

### RÉCOLTE DES VARECHS.

Sur les côtes occidentales de la France, on désigne sous le nom générique de *varechs* des plantes appartenant à diverses familles botaniques, et exploitées pour les cendres que produit leur combustion. Dans ces cendres, à côté des sulfates et chlorures de potasse et de soude qu'elles renferment en abondance, on rencontre des iodures et des brômures qui sont aujourd'hui la source unique de l'iode et du brôme employés par les arts. Une exploitation semblable a lieu sur les côtes de l'Écosse.

Ces plantes marines peuvent être rangées, suivant leur origine, en deux classes bien distinctes : la première comprend celles qui, venant de la haute mer, sont rejetées par la violence du flot sur les grèves, où elles forment des amas plus ou moins considérables; les variétés principales de cette classe sont les *fucus saccharinus* et *digitatus* de la famille des *ulves*, et les *fucus vesicolus* et *serratus* de la famille des *varechs;* parmi ces plantes marines, les unes ont la forme de rubans allongés, d'autres celle de mousses terrestres, etc.; quelques-unes sont, à cause de leur forme particulière, désignées sous le nom vulgaire de *varechs queue de vache;* et, le plus souvent, on les comprend toutes sous le nom de *varechs de flot* ou *goëmons;* la deuxième classe renferme les plantes qui, comme le *fucus filum,* de la famille des *ceramiums*, croissent sur les roches sous-marines laissées à sec par la mer basse.

Les plantes de la première classe sont récoltées au jour le jour, et en toute saison ; celles de la deuxième le sont en mars et en octobre. La Normandie et la Bretagne sont les parties de la France où l'industrie qui nous occupe possède l'importance la plus considérable.

Dans ces contrées, le varech, aussitôt qu'il est recueilli ou coupé, est mis à sécher au soleil ; lorsque cette première dessiccation paraît suffisante, on l'empile en tas ou en meules que l'on a soin de couvrir afin de les abriter contre la pluie. Cette précau-

tion est importante ; car la plante est précieuse, non-seulement par les sels qu'elle renferme dans ses tissus, mais encore par ceux que l'eau de la mer, dont elle est mouillée, dépose à sa surface par la dessiccation. Les plantes entassées sont ainsi conservées jusqu'aux mois de juillet et d'août, époque de leur incinération.

### INCINÉRATION DES VARECHS.

Pour effectuer cette opération, on choisit, autant que possible, un temps beau et sec, et l'on dispose l'atelier dans un endroit abrité du vent. On creuse alors dans le sol des fosses de forme ronde ou rectangulaire. Les premières mesurent, en général, 70 à 90 cent. de diamètre, et 40 à 50 cent. de profondeur ; les secondes ont $2^m$ à $2^m20$ de longueur, 30 cent. de profondeur, et 60 à 70 cent. de largeur. Pour éviter l'éboulement des parois dont les débris viendraient se mêler à la cendre et en altérer la valeur, on revêt le fond et les côtés de ces fosses de pierres plates très-minces, ou bien on les maçonne avec des briques. Une fois le four ainsi établi, on le remplit de varech sec que l'on enflamme ; celui-ci brûle alors, en produisant une fumée blanche assez intense accompagnée d'une odeur forte et désagréable due à la grande quantité de produits empyreumatiques et ammoniacaux que la plante dégage par sa décomposition. Dès que la combustion est établie, on l'active en ajoutant de nouvelles quantités de varechs, au fur et à mesure que les premières disparaissent. Celles-ci, en brûlant, produisent une quantité de chaleur suffisante pour fondre les sels que renferment leurs cendres ; la masse calcinée prend donc un aspect pâteux ; pour en rendre la combustion complète, un ouvrier placé près de la fosse brasse continuellement la cendre, la *pîfonne* avec un long ringard en fer, de manière à renouveler les surfaces et à ramener au contact de l'air les matières organiques non brûlées qui auraient pu se trouver enveloppées dans la masse. Lorsqu'enfin la fosse se trouve, par des additions successives de varechs, remplie de cendres, on considère l'opération comme terminée. A ce moment, et pour avoir une matière bien fondue et d'un bel aspect, on brasse fortement une dernière fois la masse saline, de manière à souder sur elles-mêmes toutes les parties pâteuses, puis on abandonne au repos ; par le refroidissement, la matière se prend en gros blocs ou tourteaux qui épousent la forme des fosses, et qui pèsent quelquefois jusqu'à 500 kilogrammes.

L'incinération des varechs, telle qu'elle vient d'être décrite,

présente de graves inconvénients; en effet, pour la pratiquer, on est obligé d'opérer sur des plantes sèches, et celles-ci, pendant les longs mois qu'a exigés leur dessiccation, ont perdu, tant par le *doucin* (eau douce de la pluie) que par l'action du vent, la plus grande partie des sels cristallisés à leur surface. Il y aurait donc un très-grand avantage à brûler le varech vert, de manière à éviter cette diminution de rendement, et à pouvoir, en outre, recueillir les produits volatils que fournit la combustion. Plusieurs personnes se sont déjà préoccupées de cette question et ont proposé des fours de construction spéciale pour la combustion du varech à sa sortie de la mer; mais malheureusement, jusqu'ici, soit imperfection du système proposé, soit difficulté d'installation, aucun des fours mis en avant pour obtenir ce résultat n'a pu être adopté dans la pratique.

### COMPOSITION DES CENDRES DE VARECHS.

Les blocs obtenus par l'incinération des varechs sont désignés généralement sous le nom de *soudes de varechs*, nom très-impropre, puisque, ainsi que nous le verrons tout à l'heure, on n'y rencontre point la soude à l'état de liberté, et que d'ailleurs les sels de potassium et non ceux de sodium y sont en quantité dominante. Ils présentent l'aspect d'une masse pierreuse, d'un gris foncé, très-compacte, facile à écraser, quoique peu fragile et résistant assez bien sous le marteau.

La composition des cendres de varech varie beaucoup, suivant les localités où elles ont été produites, mais elle est constante pour une même localité, chaque espèce de varech fournissant toujours des cendres sensiblement identiques. Les variations d'une contrée à l'autre sont d'ailleurs considérables; ainsi telle cendre renferme jusqu'à 1 pour 100 d'iode, telle autre n'en contient que 1 pour 1,000; telle autre enfin en est tout à fait dépourvue. Les proportions relatives des principaux sels varient de la même manière et dans des limites assez étendues. Aussi est-il toujours nécessaire de faire l'analyse des soudes de varechs avant d'entreprendre leur traitement. Cette analyse s'exécute au moyen des procédés généraux, ou mieux, au moyen de petits tours de main rapides spécialement applicables à ce produit, et dont les chefs d'usine font des secrets.

Un autre motif rend encore nécessaire l'analyse des cendres de varechs; nous voulons parler des falsifications nombreuses que les soudiers font subir à leur produit. Autrefois, ils se contentaient

de projeter dans la masse de cendre fondue des pierres qui venaient en augmenter le poids, mais cette fraude était trop facile à découvrir, ils lui ajoutent aujourd'hui du sable ou de la terre qui, faisant corps avec la masse, rendent la falsification plus difficile à reconnaître à la simple vue.

Quoi qu'il en soit, on peut considérer les cendres de varechs comme présentant en moyenne la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Matières insolubles | 57, 00 |
| Sulfate de potasse | 10,203 |
| Chlorure de potassium | 13,476 |
| Chlorure de sodium | 16,018 |
| Iode | 0,600 |
| Sels étrangers et brôme | 2,703 |
| | 100,000 |

Pendant longtemps, ces cendres, désignées sous le nom de soudes de varechs, ne furent employées qu'à l'état brut pour la composition de quelques verres communs. C'est seulement vers la fin du dernier siècle que l'industrie commença à s'occuper de leur raffinage. Plus tard, on apprit à en extraire une quantité considérable de sels de potasse, et enfin, en 1811, Courtois découvrit dans les eaux mères laissées après l'extraction de ces composés l'iode, que Gay-Lussac reconnut pour un corps simple.

La découverte de ce nouveau corps, celle du brôme trouvé par M. Balard dans les eaux mères des marais salants, et que renferment également les cendres de varechs, ont donné à l'industrie qui nous occupe un développement considérable.

En résumé, le traitement des cendres de varechs peut se diviser en plusieurs opérations bien distinctes : le raffinage, qui a pour but l'extraction du sulfate de potasse et des chlorures de potassium et de sodium, le traitement des eaux mères comprenant la production de l'iode et du brôme, et enfin la fabrication de l'iodure et du brômure de potassium.

## II. RAFFINAGE DES CENDRES DE VARECHS.

### LESSIVAGE.

Pour raffiner les cendres de varechs et en extraire les trois sels principaux qu'elles renferment, l'industrie emploie la méthode des lessivages méthodiques en se basant sur ces trois faits que : 1° le chlorure de sodium est à peu près aussi soluble à froid qu'à chaud; 2° le chlorure de potassium, assez soluble à froid, est plus soluble

à chaud ; 3° enfin, le sulfate de potasse est très-peu soluble à froid. L'opération est conduite de la manière suivante :

Les cendres de varechs expédiées aux usines en masses compactes, moulées sous la forme des fosses où elles ont été produites, sont d'abord concassées à coups de masse en morceaux de 7 à 8 centimètres de côté ; mais cette division serait insuffisante pour obtenir un lessivage parfait, aussi leur fait-on subir, dans des appareils convenables, un broyage plus complet.

Dans quelques usines, on effectue ce broyage en portant les morceaux obtenus précédemment sur une forte grille en fer dont les barreaux présentent 8 millimètres d'écartement ; sur cette grille, les morceaux de soude sont soumis à la pression exercée par une roue en fonte qui, en passant sur la matière, l'écrase et la tamise à travers les barreaux de la grille en morceaux de la grosseur d'une noisette. Dans d'autres usines, les gros morceaux sont engagés dans une série de cylindres cannelés horizontaux, dont l'écartement diminue d'une manière progressive.

Après avoir été divisée de cette façon, la cendre est soumise au lessivage méthodique dans l'un quelconque des appareils que nous avons décrits pour le traitement de la soude (Voy. *Alcalis minéraux, Soude*. ALC.) ; mais le plus généralement employé parmi ceux-ci est celui que représente la fig. 294. Il consiste en une

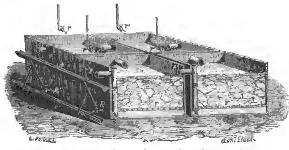


Fig. 294.—Lessivage des cendres de varechs.

série nombreuse de cuves en bois de 1 mètre de hauteur environ, munies chacune d'un faux-fond F également en bois ou en tôle perforée. Chacune de ces cuves porte deux tuyaux T à trois ouvertures, permettant d'établir aisément la communication avec l'une quelconque des cuves qui l'avoisinent. Cette disposition excessivement simple permet d'opérer rapidement le lessivage sans dépense notable de main-d'œuvre ; cependant, nous n'y insisterons pas

davantage, le mécanisme de cet appareil ayant été déjà décrit avec détail à propos de la soude. (Voy. page 225, ALC.)

Afin de mettre à profit les différences de solubilité des trois sels principaux que renferme la cendre, on divise, en général, le lessivage en deux phases distinctes. La première consiste dans la dissolution des chlorures de potassium et de sodium; la seconde dans celle du sulfate de potasse. Pour réaliser cette séparation, on fait arriver soit de l'eau pure, soit de l'eau à faible degré provenant de lessivages précédents sur des cuves renfermant de la soude neuve; après avoir séjourné sur ce premier dépôt, ces eaux sont ensuite dirigées méthodiquement sur d'autres cuves, renfermant de la soude déjà lessivée, puis sur d'autres où on les laisse s'enrichir jusqu'à ce qu'elles marquent de 15 à 18° à l'aréomètre. Recueillies à ce moment, ces eaux renferment en grande quantité du chlorure de sodium et du chlorure de potassium, tandis que le sulfate de potasse ne s'y trouve que dans une proportion peu considérable. Aussi sont-elles spécialement destinées à la séparation des deux chlorures.

Lorsque les eaux à 18° ont été enlevées, on fait subir à la cendre de varechs un deuxième lavage méthodique, que l'on prolonge jusqu'à ce que les nouvelles eaux ne marquent plus que 8°. L'eau ne rencontrant plus alors dans la cendre les chlorures dont les lessives précédentes sont chargées, entraîne le sulfate de potasse et est ensuite, ainsi que nous le verrons tout à l'heure, spécialement consacrée à l'extraction de ce sel.

### EXTRACTION DU CHLORURE DE SODIUM.

La séparation des chlorures de sodium et de potassium contenus dans les eaux à 18° est basée sur ce fait que le premier de ces sels, étant aussi soluble à froid qu'à chaud, se précipite aisément, lorsque l'on évapore la dissolution qui le renferme, tandis que le second, plus soluble à chaud qu'à froid, ne se dépose pas dans les mêmes circonstances.

On soumet donc à l'évaporation les eaux à 18°; cette opération, qui s'exécute dans des chaudières en tôle, est poussée jusqu'à ce que la liqueur marque, à chaud, 35° Baumé. Pendant toute sa durée, le chlorure de sodium se dépose à l'état cristallin; les ouvriers l'enlèvent avec de larges écumoires et le jettent dans des trémies en bois disposées au-dessus de la chaudière, de telle façon que l'eau d'égouttage y retombe d'elle-même. L'enlèvement du sel par les écumoires présente d'assez grands inconvénients;

une portion considérable de ce sel passe, en effet, à travers les trous dont l'écumoire est criblée, et retombe au sein du liquide. Dans quelques usines on évite ces inconvénients de la manière suivante : dans la chaudière, placée sur un foyer ordinaire, on

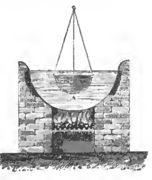


Fig. 295.—Appareil pour recueillir le chlorure de sodium.

suspend presque à la surface du liquide, mais de telle façon néanmoins qu'elle y plonge de quelques centimètres, une capsule en tôle, portant à la partie supérieure de sa paroi quelques séries de petits trous. L'ébullition du liquide renfermé dans la chaudière met en mouvement le sel au fur et à mesure qu'il se précipite, et celui-ci, entraîné par le mouvement de la vapeur qui se dégage, parcourt successivement toutes les portions du liquide. Dans sa course, il vient se placer à la partie supérieure de la capsule et s'y dépose alors par suite de son poids. D'ailleurs, cette capsule est soutenue de telle sorte qu'on puisse aisément la faire monter, descendre, aller à droite ou à gauche dans le liquide, qu'elle puisse, en un mot, être placée dans l'endroit le plus favorable au dépôt du sel. En outre, on remue constamment le liquide bouillant avec une pince en fer, d'une part pour empêcher le sel de s'attacher au fond de la chaudière et d'y former croûte, d'une autre, pour mettre le plus possible le précipité en mouvement. Peu à peu, le sel s'accumule dans la capsule, et y remplace l'eau que celle-ci contenait primitivement. Lorsqu'il atteint le niveau des trous, on enlève l'appareil et on verse le sel dans une trémie en bois munie d'un double fond percé de trous, et disposée de telle sorte que l'eau d'égouttage retombe dans la chaudière. Ainsi que nous l'avons dit, on arrête l'évaporation lorsque la solution marque 35° Baumé, à chaud.

Le sel recueilli dans les trémies est lessivé dans ces appareils mêmes, avec des eaux faibles provenant du lessivage de la soude après l'enlèvement des eaux à 8° ; mais cette opération ne suffit pas pour le purifier ; il renferme encore des quantités notables de chlorure de potassium et même de sulfate de potasse interposés qu'on ne peut lui enlever qu'au moyen de lessivages à la vapeur. Pour cela, on place le sel dans des cuves en bois munies d'un double fond ; on fait écouler sur ce sel l'eau provenant du dernier lessivage du sel traité dans l'opération précédente, puis on fait arriver la vapeur sous le double fond. On fait ainsi tourbillonner le sel au contact de cette eau de lessivage pendant une heure ; sous l'influence de cette élévation de température, accompagnée d'un mouvement considérable du sel, les composés potassiques se dissolvent ; on laisse alors reposer, on fait écouler l'eau de lessivage, que l'on évapore ensuite pour en retirer les sels qu'elle renferme ; puis on renouvelle une deuxième fois le lessivage à la vapeur, mais cette fois, en employant de l'eau pure. Au bout d'une heure, on laisse écouler l'eau qui marque 29 à 30° et est employée ensuite comme eau de premier lessivage pour le sel qui doit être traité dans l'opération suivante.

Après avoir été ainsi purifié, le sel est porté sur un plan incliné en bois où on le laisse égoutter, puis on l'introduit dans un four en briques où il est desséché à une douce chaleur.

Le sel ainsi fabriqué, que l'on désigne habituellement sous le nom de *sel de varechs*, est en cristaux microscopiques d'un assez beau blanc ; mais, en général, il n'est pas assez pur pour être livré à la consommation ; tout au plus peut-il servir à la salaison des poissons. On peut, du reste, le raffiner, comme le font quelques fabricants, en le dissolvant entièrement dans l'eau et le recueillant pendant l'ébullition. On le débarrasse ainsi des petites quantités (1 à 2 pour 100) de chlorure de potassium et de la proportion minime d'iode qu'il renferme toujours ; les eaux mères de ce dernier raffinage sont mélangées aux eaux de lessivage de la cendre.

### EXTRACTION DU CHLORURE DE POTASSIUM.

Lorsque, par l'évaporation, les eaux de lessivage qui marquaient d'abord 18° se sont élevées à 35°, on peut les considérer comme ayant fourni la majeure partie du chlorure de sodium qu'elles renfermaient, et l'on procède à l'extraction du chlorure de potassium. Pour cela, aussitôt que l'on reconnaît que ces eaux

ont atteint 35°, on abat le feu, puis on laisse reposer les liqueurs pendant une heure ou une heure et demie; on les siphonne ensuite et on les fait écouler dans des cristallisoirs rectangulaires en tôle d'une profondeur de 50 centimètres environ, où le chlorure de potassium ne tarde pas à se déposer par le refroidissement sous la forme de petits cristaux blancs. Quand la cristallisation ainsi opérée est complète, on enlève les eaux mères qui renferment presque tout l'iode que produisent les cendres, et l'on s'occupe de la purification du chlorure de potassium.

Cette purification est d'ailleurs fort simple; en effet, le chlorure de potassium ainsi obtenu n'est guère souillé que par le chlorure de sodium, et comme ce dernier sel est plus soluble que le premier, il suffit de lessiver les cristaux à l'eau froide pour enlever tout le chlorure de sodium et laisser le sel de potassium à l'état de pureté. On achève l'opération en desséchant ce dernier composé soit dans une étuve, soit dans un four ordinaire.

EXTRACTION DU SULFATE DE POTASSE.

L'extraction de ce dernier sel, le plus précieux des trois, est la partie la plus simple du travail que nous décrivons. Il est fourni, en effet, d'une manière presque exclusive par les eaux marquant de 18° à 8° que produit le deuxième lessivage méthodique des cendres de varechs. Pour le retirer de ces eaux, on se contente de porter celles-ci à l'ébullition et de les évaporer dans des chaudières plates en tôle, jusqu'à ce que leur densité se soit élevée à 28 ou 30° Baumé. Pendant cette évaporation, le sulfate de potasse peu soluble se dépose à l'état de petits cristaux microscopiques que l'on enlève au moyen d'écumoires, et que l'on met à égoutter dans des trémies en bois. Lorsque les eaux marquent 30°, on arrête l'évaporation, et on abandonne au refroidissement les eaux mères qui laissent alors cristalliser des chlorures de potassium et de sodium que l'on fait rentrer dans le cours du travail pour les purifier. Quant au sulfate de potasse obtenu dans la précipitation précédente, on se contente de le lessiver à l'eau froide, ainsi que nous venons de l'indiquer pour le chlorure de potassium, et l'on réunit ces eaux de lavage aux diverses lessives soumises au travail.

## III. TRAITEMENT DES EAUX MÈRES.

### CONCENTRATION ET SATURATION.

C'est principalement dans les eaux mères fournies par la cristallisation du chlorure de potassium que se rencontrent les

composés dont il faut extraire l'iode et le brôme. Mais ces eaux mères sont loin d'être immédiatement propres à ce traitement. Elles renferment, en effet, d'une part, des chlorures de potassium et de sodium qu'il est nécessaire d'en retirer ; d'une autre, des composés sulfurés qui, s'ils n'étaient détruits, exerceraient la plus fâcheuse influence sur l'iode, au moment où ce corps est mis en liberté.

La séparation des chlorures de potassium et de sodium que ces eaux mères renferment encore s'effectue au moyen de concentrations et de cristallisations successives. Les eaux mères sont d'abord concentrées jusqu'à ce qu'elles marquent 45° à l'aréomètre Baumé. Pendant cette évaporation, une certaine quantité de chlorure de sodium se dépose et est enlevée par les moyens ci-dessus indiqués, puis on coule dans les cristallisoirs les liqueurs, qui fournissent alors un abondant dépôt de chlorure de potassium ; les produits ainsi obtenus sont lavés avec soin, afin de recueillir tout le liquide qui les imprègne et qui renferme une quantité d'iode considérable. On procède ensuite à une dernière concentration que l'on pousse jusqu'à 59° et qui fournit, par le refroidissement, un dépôt formé d'un mélange des deux chlorures que l'on fait redissoudre ensuite pour les séparer l'un de l'autre.

Les eaux mères laissées par cette troisième cristallisation, et qui marquent 55°, sont prêtes alors à servir à l'extraction de l'iode et du brôme.

On commence par les *saturer* au moyen de l'acide sulfurique. Le but de cette addition d'acide est facile à comprendre. En effet, ainsi que nous l'avons dit plus haut, ces eaux renferment, outre les iodures et brômures, des sulfures, des hyposulfites, peut-être même d'autres composés de la série thionique, qui, s'oxydant plus tard sous l'influence de l'iode, diminueraient le rendement ; c'est pour détruire ces composés que l'on emploie l'acide sulfurique qui les décompose en soufre qui se précipite, et en acides sulfhydrique et sulfureux qui se dégagent. Il est impossible de préciser, d'une manière générale, la quantité d'acide qu'il faut employer pour saturer 100 parties d'eau mère, car cette proportion varie avec la nature des cendres qui peuvent être plus ou moins sulfureuses, et elle doit être déterminée chaque fois par l'expérience. Dans tous les cas, il est important de n'en pas mettre un excès qui pourrait, sous l'influence de la chaleur employée ensuite, faire dégager une partie de l'iode sous la forme d'acide iodhydrique ou même à l'état de liberté.

Lorsque, par une addition convenable d'acide sulfurique, tout le soufre s'est précipité, on filtre le liquide, on porte à l'ébullition, pour chasser les gaz, on filtre de nouveau, puis on laisse refroidir.

EXTRACTION ET PURIFICATION DE L'IODE.

L'extraction de l'iode des eaux mères ainsi préparées est basée, du moins dans la plupart des fabriques françaises, sur une réaction fort simple, qui consiste à traiter les iodures en solution dans ces eaux mères par un courant de chlore. Dans ces circonstances, les iodures sont décomposés, remplacés par des chlorures, tandis que l'iode mis en liberté se dépose ; la formule suivante rend aisément compte du phénomène qui s'accomplit alors :

$$\underbrace{IK}_{\text{Iodure de potassium.}} + \underbrace{Cl}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{ClK}_{\text{Chlorure de potassium.}} + \underbrace{I}_{\text{Iode.}}$$

Pour exécuter cette réaction, les eaux mères claires et froides sont versées dans de grandes touries en grès de 200 litres de capacité environ, et munies de trois ouvertures, dont l'une est d'un diamètre beaucoup plus large que les deux autres. La tubulure droite porte un tube de plomb ou de verre correspondant avec un appareil générateur de chlore qui n'est autre que celui employé pour la fabrication des chlorures décolorants (Voy. *Acides minéraux*, chap. v, ACI.) ; la tubulure du milieu porte un tuyau de dégagement, et enfin la troisième, celle de grand diamètre, reste libre. Au contact du chlore qui traverse les eaux mères, les iodures que celles-ci renferment sont décomposés, et tandis que l'excès de gaz se dégage par la tubulure du milieu et presse en même temps sur le liquide de la tourie, de manière à le faire remonter dans la grande tubulure et à lui créer ainsi une fermeture hydraulique, l'iode se dépose sous la forme d'une poudre noire solide qui se précipite peu à peu au fond de la tourie. De temps en temps, on remue, au moyen de bâtons, le liquide que celle-ci renferme, et l'on enlève au moyen de palettes en bois l'iode à mesure qu'il se dépose. Plusieurs jours sont nécessaires pour précipiter ainsi tout l'iode renfermé dans 200 litres d'eaux mères.



Fig. 296.—Extraction de l'iode par le chlore.

Il est fort important de ne point faire passer dans les appareils un excès de chlore; la présence de ce gaz présente en effet deux dangers : le premier réside dans la formation d'un chlorure d'iode volatil dont la production diminue le rendement; le second, dans la précipitation du brôme qui suivrait celle de l'iode immédiatement après que tout ce corps aurait été mis en liberté, aussi est-il préférable de laisser toujours dans les eaux mères un petit excès d'iodure non décomposé.

On peut, du reste, s'assurer d'une manière fort simple de l'état des liqueurs sur lesquelles on opère : pour cela on y verse d'abord quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium; s'il y a excès de chlore, il se forme immédiatement un précipité d'iode, sinon la liqueur reste limpide; si l'on suppose, au contraire, que le chlore n'a pas été employé en quantité suffisante, on ajoute dans les eaux mères quelques gouttes d'acide nitrique nitreux qui, dans ce cas, détermine un précipité d'iode.

Lorsque, par l'action du chlore, tout l'iode a été obtenu à l'état solide, on place le précipité dans des entonnoirs en grès, et on le lave à l'eau pure pour le débarrasser des chlorures dont il est imprégné; on le laisse bien égoutter, on le presse pour le débarrasser autant que possible de l'eau qu'il renferme, puis on le soumet à la sublimation.

Cette opération a pour but, tout à la fois, de le transformer en cristaux, de le purifier des matières fixes qu'il contient et de le dessécher. Quelquefois elle s'accomplit simplement sous des cloches en verre recouvrant un plat sur lequel est placé l'iode brut, et qui est chauffé soit au bain-marie, soit au bain de sable. Mais,

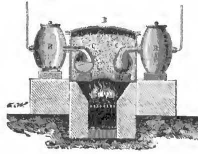


Fig. 297.—Appareil pour la sublimation de l'iode.

le plus ordinairement, elle a lieu dans l'appareil suivant : l'iode brut est placé dans de grandes cornues en terre C, C, disposées dans

un bain de sable B chauffé par un foyer ; ces cornues communiquent avec des récipients R, R, également en terre, portant sur le côté une petite tubulure destinée à laisser dégager les vapeurs aqueuses, et munis à leur partie inférieure d'un faux fond *e* percé de trous qui permet à l'eau, qui se condense pendant la sublimation, de s'écouler. Elles sont, en général, disposées au nombre de 10 ou 12 sur un fourneau de galère chauffé latéralement par un foyer unique. La chaleur est conduite le plus doucement possible, et bientôt l'iode, se dégageant des cornues C, C, vient se condenser en beaux cristaux sur les parois des récipients ; six ou sept sublimations successives sont nécessaires pour que l'iode ainsi préparé soit complètement sec. Dans les cornues, on retrouve un résidu composé de sel provenant de l'imperfection du lessivage de l'iode, et de soufre provenant de la décomposition par le chlore des composés sulfurés qui avaient échappé à l'action de l'acide sulfurique.

Dans la plupart des manufactures de l'Écosse, on emploie pour l'extraction de l'iode un procédé différent, désigné sous le nom de procédé Wollaston ; celui-ci repose sur la décomposition des iodures par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, décomposition dont rend compte la formule suivante :

$$\underbrace{KI}_{\text{Iodure de potassium.}} + \underbrace{MnO^2}_{\text{Bioxyde de manganèse.}} + \underbrace{2SO^3,HO}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{MnO,SO^3}_{\text{Sulfate de manganèse.}} + \underbrace{KO,SO^3}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{I}_{\text{Iode.}}$$

Dans ce procédé, on prend les eaux mères marquant 55°, et on leur ajoute le septième de leur volume d'acide sulfurique concentré (D = 1,845) ; on agite, puis on laisse reposer de trente-six à quarante-huit heures. Lorsque, grâce à cette addition, tous les composés sulfurés sont décomposés, on tire la liqueur à clair, puis on l'introduit dans un appareil distillatoire où l'on ajoute une proportion de peroxyde de manganèse en poudre, calculée d'après la quantité d'acide sulfurique employée. Cet appareil se compose d'un cylindre en plomb posé horizontalement sur un bain de sable chauffé directement par un foyer. Sur la partie de ce cylindre formant dôme s'ajuste un col de cornue également en plomb, portant à la partie supérieure une petite tubulure C que ferme un bouchon du même métal. Le col de cette espèce d'alambic communique avec une série de récipients sphériques en verre B, B'... enfilés à la suite les uns des autres. Pour faire usage de cet appareil, après y avoir introduit les eaux mères mélangées à l'acide sulfurique et avoir luté exactement tous les joints avec de

l'argile, on élève la température à 60° cent., puis, ouvrant la tubulure C que porte le col de la cornue, on projette peu à peu dans le mélange la quantité de peroxyde de manganèse en poudre qui a été déterminée à l'avance. Cela fait, on élève doucement la

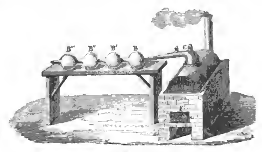


Fig. 298.—Appareil anglais pour l'extraction de l'iode.

température, en la maintenant près du point d'ébullition du liquide et ayant soin qu'elle ne dépasse jamais 100°. Peu à peu l'iode se sublime et vient se condenser dans les récipients en verre B, B'... placés à la suite de l'appareil distillatoire. On peut d'ailleurs le purifier comme celui que l'on obtient par le procédé précédent en le soumettant avec soin à la sublimation par la chaleur.

EXTRACTION DU BRÔME.

Les eaux mères d'où l'iode a été précipité par le chlore renferment encore, ainsi que nous l'avons dit, des brômures dont on tire avantageusement parti pour l'extraction du brôme. Cette opération ne présente aucune difficulté ; elle est conduite dans les usines de la même façon que dans les laboratoires. Les eaux mères sont d'abord concentrées, puis introduites dans des touries en grès et mélangées avec du peroxyde de manganèse; une des tubulures de chaque tourie porte un tube de sûreté par lequel on introduit ensuite de l'acide sulfurique, et l'appareil est placé sur un bain de sable. Une réaction semblable à celle que nous venons d'utiliser pour l'extraction de l'iode s'accomplit alors, et le brôme se dégage en vapeurs par un tube que porte la deuxième tubulure de chaque tourie. Ce tube vient déboucher sous l'acide sulfurique que renferme un récipient constamment refroidi par un courant d'eau froide. Il se condense alors, sans que ses vapeurs puissent nuire à la santé des ouvriers. Lorsque l'opération est terminée, on décante le brôme, on le transvase et

on l'enferme dans des flacons à l'émeri, en recouvrant sa surface d'une légère couche d'acide sulfurique à 66° qui en empêche la volatilisation.

## IV. — FABRICATION DE L'IODURE ET DU BROMURE DE POTASSIUM.

Parmi les dérivés de l'iode et du brôme, les deux sels que renferme ce titre sont, à coup sûr, les plus employés ; ils servent, en effet, pour la préparation du plus grand nombre des composés d'iode ou de brôme dont les arts font usage. Aussi donnent-ils lieu, dans les usines où sont traitées les cendres de varechs, à une fabrication importante que nous ne devons point passer sous silence. Occupons-nous d'abord de l'iodure de potassium.

Deux méthodes différentes peuvent être employées pour la fabrication de ce sel ; la première et la plus simple consiste à faire agir directement l'iode sur la potasse caustique. Pour la mettre en pratique, on prend l'iode en poudre précipité par le chlore et lessivé à l'eau, et on le traite par la potasse caustique jusqu'à ce que la liqueur, primitivement colorée en rouge de sang par suite de la dissolution de l'iode dans l'iodure formé, devienne tout d'un coup incolore. On évapore la liqueur à siccité, puis le résidu solide, formé d'un mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse, est introduit dans un creuset en fonte et calciné au rouge sombre ; sous l'influence de cette température, l'iodate se décompose, se transforme en iodure, et fond en même temps que celui qui s'était formé directement par l'action de l'iode sur la potasse. La matière fondue est alors redissoute dans l'eau ; puis la solution filtrée, concentrée à 65° Baumé, est abandonnée à la cristallisation dans la chaudière même où son évaporation a eu lieu.

Au bout de quelques jours, l'iodure se dépose en beaux cristaux blancs, cubiques, d'une transparence parfaite ; on enlève ces cristaux, puis, après les avoir laissé égoutter sur des entonnoirs, on les porte à sécher sur des châssis en tôle vernissée placés dans une étuve où pénètre un courant d'air qu'on échauffe graduellement jusqu'à ce qu'il atteigne la température de 120 à 130°, en prenant garde de dépasser ce point, une trop grande chaleur pouvant altérer la forme des cristaux. On remue souvent les châssis qui les portent pour empêcher l'iodure de s'y attacher et renouveler les surfaces. Par cette dessiccation, il perd sa transparence et devient d'un beau blanc mat.

L'iodure de potassium pur cristallise très-difficilement ; il se

présente alors sous forme de petites aiguilles. Sa belle cristallisation en cubes, dans les circonstances que nous venons de décrire, est due à l'excès de potasse caustique, en présence duquel elle a toujours lieu. Mais cet excès nuit naturellement à sa pureté ; préparé par cette méthode, il renferme jusqu'à 3 et 4 pour 100 de carbonate de potasse. Aussi quelques manufacturiers préfèrent-ils à cette méthode une autre marche qui fournit aisément de l'iodure ne renfermant que 0,003 d'impuretés.

Cette deuxième méthode consiste à amener d'abord l'iode à l'état d'iodure de fer, pour transformer ensuite celui-ci en iodure de potassium au moyen du sulfate de potasse. Aussitôt après qu'il a été précipité par le chlore et lessivé, l'iode est placé dans une chaudière en fonte, avec de la limaille de fer en grand excès et de l'eau. On chauffe doucement, et aussitôt que la réaction se manifeste, on abat le feu ; si la réaction était trop brusque, s'il y avait trop grande élévation de température, et par suite volatilisation de l'iode, on ferait arriver de l'eau froide dans la chaudière. Lorsque tout l'iode est ainsi dissous, on filtre pour séparer la solution du soufre que l'iode pouvait renfermer, et de la limaille en excès.

On dissout dans l'eau, d'autre part, une quantité de sulfate de potasse équivalente à la quantité d'iode employée, on mélange cette solution à celle d'iodure de fer, on ajoute au mélange de la chaux éteinte et l'on chauffe par un tuyau de vapeur. Une décomposition fort simple s'accomplit alors : de l'oxyde de fer et du sulfate de chaux se déposent, tandis que la liqueur se charge en iodure de potassium. On laisse reposer celle-ci dans une grande cuve en fonte munie de robinets placés à des hauteurs différentes, et l'on décante la liqueur par ces robinets au fur et à mesure que le précipité, en s'affaissant, a dépassé le niveau de l'un d'eux. Ce précipité qui est très-ténu, et d'un dépôt difficile, se sépare lentement ; on le lave deux ou trois fois par décantation, et enfin l'on réunit ces petites eaux aux premières liqueurs obtenues.



Fig. 299. — Cuve pour la décantation des eaux d'iodure.

Cette solution est alors évaporée à sec, le résidu calciné, redissous, concentré à 65° et abandonné à la cristallisation. En un mot, on continue le travail comme dans la première méthode. L'iodure ainsi obtenu est presque pur, exempt de potasse en

excés et débarrassé de tout le soufre que l'iode pouvait renfermer. Cette méthode doit donc être préférée à la première.

La fabrication du brômure de potassium est identique à celle que nous avons décrite en premier lieu pour l'iodure de potassium ; elle consiste à saturer directement le brôme par la potasse caustique, pour calciner ensuite le mélange de brômure et de brômate ainsi obtenu ; sa description ne nous arrêtera donc pas. Ajoutons seulement que, dans ce cas, l'on opère de la manière la plus rapide possible, afin de se débarrasser promptement des vapeurs délétères du brôme.

## V.—USAGES DES CENDRES DE VARECHS ET DES CORPS QU'ELLES FOURNISSENT.

Ainsi que nous l'avons dit en commençant, les cendres de varechs étaient autrefois employées à l'état brut dans la composition des verres, mais cette coutume a disparu avec les progrés de l'art du verrier. Sous cet état, elles ne sont utilisées aujourd'hui que pour la transformation directe du nitrate de soude en salpêtre. (Voy. *Poudres et salpêtres*, POU.) Les usages des sels qu'on en retire sont nombreux ; le chlorure de sodium est quelquefois employé pour la salaison des poissons, mais il sert surtout à la fabrication du sulfate de soude ; le chlorure de potassium et le sulfate de potasse reçoivent les mêmes emplois que les sels potassiques fournis par l'incinération des végétaux et des vinasses de betteraves. (Voy. *Alcalis minéraux, Potasse*, ALC.)

Les usages de l'iode et du brôme sont nombreux ; la photographie en tire un trés-grand parti ; à l'état d'iodures et de brômures de potassium, d'ammonium, de cadmium, etc., ces corps lui rendent de précieux services ; la médecine emploie l'iode et le brôme à l'état libre comme caustiques ; les iodures de potassium, de fer, d'amidon, etc., sont des médicaments d'une grande puissance dans diverses maladies. Quelques composés de ces deux corps sont employés dans les arts ; l'iodure de mercure, par exemple, est quelquefois employé en peinture, à cause de sa brillante couleur rouge. Ajoutons enfin que l'iode et le brôme, soit par eux-mêmes, soit par leurs composés, ont joué un grand rôle dans les progrés accomplis par la chimie dans ces dernières années.

AIMÉ GIRARD.

# CHARBON ANIMAL

NATURE ET PROPRIÉTÉS DU CHARBON ANIMAL.

Le charbon d'os, que l'on désigne aussi sous le nom de *charbon animal* ou de *noir animal,* est le produit que l'on obtient en calcinant des os en vases clos. La découverte de ce corps, comme produit industriel, remonte à l'année 1813. Jusque-là on ne connaissait, en fait de charbon animal, que le noir d'ivoire déjà employé en peinture. Lowitz découvrit le premier la propriété que possède le charbon de décolorer les liquides organiques avec une énergie bien supérieure à celle du charbon de bois. On reconnut en outre qu'il absorbe certains oxydes et que l'eau de chaux, l'acétate de plomb, par exemple, agités avec du noir, abandonnent leurs bases à ce dernier. Il se comporte de la même manière à l'égard de certains mélanges organiques dont il absorbe les principes dans les solutions aqueuses.

Ces deux intéressantes propriétés, celle de décolorer les liquides organiques et celle d'absorber certains oxydes ne tardèrent pas à trouver une application importante dans la fabrication du sucre, qui doit en partie à l'emploi du noir animal les progrès qu'elle a fait depuis plusieurs années. On peut se rendre compte de l'importance de ce produit, en disant qu'un kilogramme de sucre raffiné, sortant de fabrique, représente 1 kilogramme de noir.

Ces remarquables propriétés du charbon animal ont porté les savants à examiner quelles sont les causes qui communiquent au noir ses propriétés, ou qui peuvent les modifier. On a recherché si l'état de division du charbon et la présence des matières salines n'avaient pas quelque influence sur la plus ou moins grande énergie de ce corps comme agent décolorant.

Des expériences tentées à ce sujet, il résulte :

1° Que la propriété décolorante du noir est due au charbon, qui agit en se combinant avec la matière colorante ;

2° Que le pouvoir décolorant est modifié par la présence de sels terreux ;

3° Qu'il est d'autant plus énergique que le charbon est plus ténu ;

4° Que la surface effective du charbon peut être augmentée par

un mélange convenable de diverses substances minérales, particulièrement de potasse et de soude, au moment de la calcination;

5° Que la décoloration s'opère mieux à chaud qu'à froid, et qu'elle s'opère mieux dans une liqueur neutre, ou très-peu acide, que dans une liqueur alcaline.

Le tableau suivant, emprunté au *Traité de Chimie* de M. Dumas, indique le pouvoir décolorant de différents charbons mis en présence d'une solution de mélasse ou d'indigo, chaque sorte de charbon étant prise à la dose de 1 gramme.

| | DISSOLUTION d'indigo decolorée. | DISSOLUTION de melasse decoloree. | RAPPORT d'après l'indigo. | RAPPORT d'après la melasse. |
|---|---|---|---|---|
| 1° Charbon des os bruts....... | 32 | 9 | 1, | 1 |
| 2° Charbon d'huile végétale ou animale calciné avec phosphate de chaux artificiel.. | 64 | 17 | 2 | 1,90 |
| 3° Charbon d'os lavé à l'acide chlorhydrique. .......... | 60 | 15 | 1,87 | 1,60 |
| 4° Charbon d'os lavé à l'acide chlorhydrique et calciné avec potassc............. | 1450 | 180 | 45,00 | 20,00 |
| 5° Noir de fumée calciné..... | 128,00 | 30 | 4,00 | 3,30 |
| 6° Noir de fumée calciné avec potssse......... ....... | 550,00 | 90 | 15,20 | 10,60 |
| 7° Charbon du carhonate de soude décomposé par le phosphore ...... ........ | 380,00 | 80 | 12,00 | 8,80 |
| 8° Charhon de l'acétate de potasse.................... | 180,00 | 40 | 5.60 | 4,40 |
| 9° Fécule calcinée avec potasse............... .... | 340 | 80 | 10,60 | 8,80 |
| 10° Albumine ou gélatine calcinée avec potasse......... | 1115 | 140 | 35,00 | 15,50 |
| 11° Sang calciné avec phosphate de chaux................ | 380 | 90 | 12,00 | 10,00 |
| 12° Sang calciné avec craie..... | 570 | 100 | 18,00 | 11,00 |
| 13° Sang calciné avec potasse.. | 1600 | 180 | 50,00 | 20,00 |

En examinant attentivement ce tableau, on remarque que la décoloration n'a pas lieu d'une manière analogue sur les deux solutions d'indigo et de mélasse; que pour tel charbon elle augmente avec une solution et diminue avec l'autre. En examinant aussi l'action de la potasse sur différents charbons, on voit le rôle important qu'elle joue sur le pouvoir décolorant de ces corps. Ainsi, tandis que le noir brut décolore 32 de dissolution d'indigo et 9 de mélasse, le noir lavé à l'acide et calciné avec la potasse décolore 1450 de dissolution d'indigo et 130 de dissolution de mélasse. Cette action n'est pas exclusive au noir animal, elle a lieu encore

pour les charbons d'origines diverses, tels que le noir de fumée, les charbons provenant de la fécule, de l'albumine, de la gélatine, du sang, etc.

### FABRICATION DU NOIR ANIMAL.

Les matières premières que l'on emploie pour la fabrication du charbon animal sont les os, que l'on distingue en deux espèces : 1° les os crus, tels qu'ils sortent des abattoirs, et qui renferment tous les éléments des os, c'est-à-dire gélatine, graisse et matières minérales ; 2° les os cuits, qui viennent des ménages, et qui ont été débarrassés par la cuisson d'une partie des substances organiques.

On commence par trier les os, mettant à part les os crus, pour en extraire la graisse qui a une certaine valeur commerciale. Les os cuits sont immédiatement transformés en noir.

Pour extraire la graisse des os, on les brise afin de permettre à la graisse qui se trouve renfermée dans le tissu spongieux de s'échapper plus facilement. Cette opération se fait au moyen de machines où l'os est broyé en passant à travers deux cylindres cannelés : mais le plus généralement elle a lieu à la main, quelquefois au moyen d'une hachette avec laquelle l'ouvrier fend l'os dans le sens longitudinal.

Cette opération faite, on introduit les os dans un vase en tôle de forme cylindrique, et percé de trous sur toutes ses parois ; puis on descend ce panier dans une chaudière remplie d'eau où on le fait immerger complétement. On chauffe ce bain ; sous l'influence de la chaleur, la graisse fond, et, en raison de sa moindre densité, monte à la surface de l'eau où on l'enlève avec une écumoire.

De temps en temps on remue les os qui se trouvent dans le panier, afin de faciliter le dégagement des gouttelettes d'huile qui se trouvent emprisonnées dans la masse.

Lorsqu'il ne se forme plus de couche huileuse à la surface de l'eau, on retire le panier, on le laisse égoutter, et on abandonne pendant quelque temps les os en tas au contact de l'air. Il se développe bientôt une fermentation, les os s'échauffent et se sèchent.

Cet abandon des os au contact de l'air a pour but unique de les sécher, et d'économiser ainsi une partie du combustible. Les os ainsi préparés sont prêts à être calcinés.

Deux modes de calcination sont mis en pratique : le procédé

ancien, fort peu usité maintenant, consiste à calciner les os dans des appareils propres à recueillir les produits volatils, tels que les goudrons et les sels ammoniacaux qui se produisent pendant la calcination; dans le procédé nouveau, au contraire, on laisse brûler ces produits.

Dans le procédé ancien, les appareils dont on se sert se composent de cylindres horizontaux en fonte, munis à l'une de leurs extrémités de tubes abducteurs et d'appareils condensateurs où viennent se rendre les produits de la distillation. L'autre extrémité du cylindre, par où sont chargés les os, est fermée par un disque. Ces cornues sont chauffées par un foyer, et présentent à peu près la disposition des appareils que l'on emploie pour la fabrication de l'acide nitrique.

Dans quelques usines on a substitué aux cornues horizontales des cornues verticales qui permettent d'opérer plus facilement le chargement et le déchargement des cylindres. Ces cornues C, C', sont, au nombre de quatre, enchâssées dans la maçonnerie,

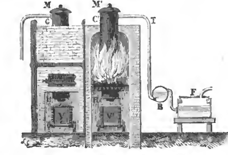


Fig. 300.—Cornues verticales pour la fabrication du noir animal.

et alimentées chacune par un foyer. En M se trouve une ouverture par laquelle on introduit les os, et qui est fermée par un couvercle; l'extrémité inférieure des cornues dépasse la grille, et est fermée par un obturateur H, H' sous lequel se trouve un étouffoir V. A la partie supérieure est adapté un tuyau T, par lequel s'échappent les produits volatils provenant de la décomposition des os. Une porte placée dans la maçonnerie, sert à alimenter le foyer.

Pour charger une cornue on ferme l'obturateur H, on enlève le couvercle M, on introduit les os dans le cylindre; on ferme et on chauffe. Lorsque la calcination est complète, on enlève l'obturateur H, la cornue se vide, et le noir tombe dans l'étouffoir V, où il se refroidit à l'abri du contact de l'air.

Mais aujourd'hui que l'industrie du gaz et l'exploitation des eaux-vannes fournissent au commerce de grandes quantités de sels ammoniacaux, ce procédé de fabrication n'est pour ainsi dire plus usité, car on a plus d'avantage à brûler les produits empyreumatiques qu'à les recueillir.

Dans le nouveau mode de fabrication la calcination s'opère au moyen de pots que l'on chauffe dans des fours. Ces pots sont en fonte, de forme cylindrique, et construits de telle sorte, qu'en les superposant, le fond de l'un serve de couvercle à l'autre. On remplit ces pots d'os qu'on tasse fortement avec un maillet en bois, et on les dispose l'un sur l'autre en colonnes. Le pot supérieur se trouve fermé par un disque en argile. Ces pots M sont placés dans des fours dont nous allons donner la description.

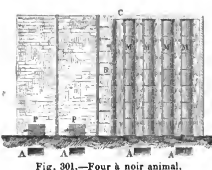


Fig. 301.—Four à noir animal.

Les fours à noir sont d'une construction facile et peu coûteuse; ils sont rectangulaires, ont 5 mètres de long sur 3 mètres de large, et 2 mètres 50 cent. de hauteur, et contiennent sept cents pots.—Dans la partie inférieure sont disposés quatre foyers, A, chacun de 45 centimètres de long sur 25 de large, destinés à chauffer le four.—Sur l'une des parois est ménagée une cloison B, que l'on ouvre et que l'on ferme après chaque opération avec de larges briques posées de champ et cimentées avec la terre plastique.—Cette ouverture permet aux ouvriers d'entrer dans l'intérieur du four pour placer les pots.—La sole supérieure C du four est construite de la même manière, et peut s'enlever à chaque opération.

Pour charger le four on défait la cloison B et la sole C, et on dispose les pots les uns sur les autres au nombre de sept, en formant ainsi des colonnes espacées de 10 centimètres.—Dans les

parties avoisinant le foyer, on se sert de pots en terre, la chaleur étant assez élevée en ce point pour attaquer la fonte.—Lorsque le four est chargé, on place la sole supérieure en superposant les briques jointes avec de la terre. On ferme de même la cloison B, et on allume le feu.

La transformation des os en noir exige de sept à onze heures de chauffe; à mesure que la température s'élève les pots s'échauffent, et les matières organiques, telles que la graisse et la gélatine, se charbonnent en dégageant des gaz inflammables qui brûlent et s'échappent par des carneaux ménagés à la partie inférieure du four, et correspondant avec une cheminée d'appel.

Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, l'opération est terminée; on retire le feu, et on laisse refroidir le four pendant vingt-quatre heures; puis on défourne les pots en opérant comme pour le chargement, c'est-à-dire après avoir démoli la cloison B et la sole supérieure C.

Il faut avoir soin que la calcination ne soit ni poussée trop loin ni incomplète.—Dans le premier cas, le charbon est moins poreux, et par suite moins décolorant; en outre la fonte est attaquée par le phosphate de chaux qui commence à fondre; dans le second cas, il reste des composés organiques bruns, qui, lorsqu'on emploie le noir à la décoloration des sirops, communiquent à ces derniers une odeur et une saveur désagréables.

Avec quatre fours tels que ceux que nous venons d'indiquer, la fabrication devient très-régulière : le premier jour, on charge le four; le second jour, on le chauffe; le troisième jour, on le laisse refroidir; et enfin, le quatrième jour, on défourne.

Le charbon animal, tel qu'il sort des pots, conserve encore la forme des os; pour le livrer au commerce, il faut le diviser. Cette opération s'effectue en faisant passer les os calcinés soit dans des moulins de construction analogue aux moulins à café, soit entre des meules cannelées. — Il faut diriger ce broyage de manière à éviter autant que possible la production du noir en *poudre*, qui a beaucoup moins de valeur que le noir en *grains*.

Dans ces dernières années, on a souvent proposé de faire du noir de toutes pièces. A cet effet, on prend du phosphate de chaux que l'on traite par l'acide chlorhydrique; lorsque tout est dissous, on sature cette liqueur par de la chaux, qui précipite le phosphate de chaux à l'état gélatineux. On lave ce précipité, on l'égoutte, on le mêle avec 30 pour 100 de goudron et on calcine. Sous l'influence de la chaleur, le goudron se carbonise et produit,

avec le phosphate de chaux, un charbon qui paraît jouir de propriétés décolorantes, mais qui manque de consistance. On arrive au même résultat en calcinant de l'argile avec du goudron.

### ANALYSE DU NOIR ANIMAL.

Il nous reste maintenant à examiner les moyens employés pour apprécier la plus ou moins bonne qualité du noir; et comme sa valeur est en rapport avec son pouvoir décolorant, il suffit d'examiner son action sur des liquides colorés pour connaître sa valeur réelle.

Pour essayer ce produit, on commence par choisir un noir de très-bonne qualité, que l'on prend pour type. On en pèse une certaine quantité sur laquelle on fait filtrer, lentement et à plusieurs reprises, un volume déterminé d'eau de caramel, de manière à épuiser son action. La liqueur, après son passage sur le noir, aura perdu de sa teinte. En opérant de même sur le noir qu'il s'agit d'analyser et suivant les mêmes données, c'est-à-dire prenant un même poids de noir et un même volume de la même eau de caramel, on aura une liqueur dont la teinte différera de celle de la première en raison du pouvoir décolorant du noir. Si l'on vient donc à connaître la quantité d'eau qu'il faut ajouter à cette seconde liqueur pour lui donner la même teinte qu'à la liqueur d'essai, on aura la valeur du noir par rapport au premier pris comme type.

Un exemple fera mieux comprendre la marche de ce procédé. Supposons qu'on ait pris 10 grammes de noir et qu'on ait soumis à son action 1000 cent. cubes d'eau de caramel, la liqueur aura perdu de sa teinte. J'appelle A cette liqueur. — Supposons qu'on ait agi de la même manière avec 10 grammes du noir à essayer. Cette liqueur, que j'appelle B, différera de la première comme teinte et sera nécessairement plus foncée. Prenons maintenant 10 cent. cubes de chacune des liqueurs dans un petit tube divisé en dixièmes de centimètre cube, et ajoutons de l'eau dans le tube B jusqu'à ce qu'elle offre la même teinte que la liqueur A.— Supposons qu'il ait fallu 8 cent. cubes d'eau; la valeur du premier noir au deuxième sera dans le rapport le 10 à 18, c'est-à-dire que s'il faut 10 grammes du premier pour décolorer un poids donné de liqueur colorée, il faudra 18 grammes du deuxième pour arriver au même résultat. M. Collardeau a construit, pour apprécier ces différences de teinte, un instrument très-ingénieux et très-commode qu'il désigne sous le nom de *décolorimètre à double lunette*.

REVIVIFICATION.

Le noir, après avoir servi à la décoloration des sucres, est pour ainsi dire saturé de matières colorantes et impropre à décolorer.

Autrefois, le noir était rejeté après une seule décoloration ; mais le prix élevé de ce produit a suggéré, il y a trente ans, aux fabricants l'idée de rechercher si l'on ne pourrait pas restituer à ce corps son pouvoir décolorant. Le succès a couronné ces recherches, et l'on peut dire aujourd'hui que le *noir en grains* n'est éliminé que par l'usure ; les parties séparées par le crible et le noir fin de clarification sont d'ailleurs très-recherchés par l'agriculture.

Différents procédés sont employés pour la revivification : l'un consiste à laver le noir vieux à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, pour le débarrasser du sucre et de la chaux qu'il contient dans quelque cas; on emploie quelquefois pour obtenir ce résultat les eaux acides des fabricants de gélatine ; un autre procédé consiste à soumettre le noir à la fermentation ; mais dans tous les cas, la revivification est achevée par une calcination destinée à le dépouiller des matières colorantes qu'il a absorbées.

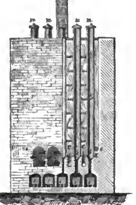
Cette calcination doit être faite à une température constante et peu élevée ; on peut employer pour la réaliser la disposition suivante : le four a une forme rectangulaire (fig. 302); il est construit en briques réfractaires ; des cloisons construites de même en briques réfractaires divisent l'intérieur en chambres allongées qui servent, les unes de chambres de revivification, et les autres de cheminées pour le foyer ; *b* représente ces chambres à noir qui se prolongent au-dessous du foyer et correspondent à des cavités où se trouvent des étouffoirs en tôle *i* dans lesquels vient se refroidir le noir revivifié.

De distance en distance se trouvent des registres K, K′, K″, qui permettent de fractionner le noir dans les chambres à revivification, dont la partie supérieure sort du massif de maçonnerie et est fermée par des couvercles *m*.

En *a* se trouvent quatre foyers, dont la flamme passe par les cheminées C, pour se rabattre de chaque côté dans une cheminée *e* correspondant avec la cheminée d'appel.

Ces cheminées, dont les parois sont aussi les parois des chambres à noir, sont munies, de distance en distance, d'appendices en briques réfractaires qui brisent le cours de la flamme et la forcent à venir lécher successivement chaque paroi de la chambre.

Le four étant en feu, on ferme les registres K, on charge de noir les chambres *b* par l'orifice M, puis on ferme les chambres, ainsi que les registres K′, K″.


Fig. 302. — Four continu pour la revivification du noir.

La partie comprise entre K et K′ étant à une température élevée, comme avoisinant le foyer, la revivification s'opère dans cet espace, tandis qu'en K′ K″ le noir se sèche et se prépare à subir la revivification dans l'espace K K′. Lorsque la calcination est complète dans la partie K K′, on ouvre le registre K, qui donne issue au noir qui vient se rendre dans les étouffoirs I, où il se refroidit à l'abri de l'air. On ferme alors la trappe K, on ouvre le registre K′, le noir compris entre K′ K″ tombe dans l'espace K′ K, où il se revivifie, tandis qu'on achève de remplir l'espace vide de la chambre avec du noir à revivifier.

On emploie également des fours dont la fig. 303 représente la coupe longitudinale.

Ce four se compose d'un plan incliné construit en briques réfractaires et muni, de distance en distance, de carneaux qui répartissent la chaleur d'une manière uniforme dans le four. Ce plan porte un petit chemin de fer sur lequel viennent glisser les pots C, C′, C″.

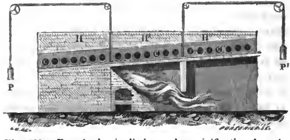


Fig. 303. — Four à plan incliné pour la revivification du noir.

L'intérieur du four se trouve divisé par deux cloisons mobiles en tôle en trois chambres H, H′, H″. — H″ représente la cham-

bre préparatoire, H′ la chambre à revivification, H la chambre à refroidissement. La partie H′ est chauffée par un fourneau dont la flamme vient lécher la sole de la chambre, puis se rend dans la chambre d'appel en passant au-dessous de la chambre H″. Les pots C qui contiennent le noir ont une forme cylindrique et sont munis de deux rainures qui s'adaptent sur les rails d'un chemin de fer. L'une des extrémités de ces cylindres est fermée par un couvercle mobile que l'on enlève pour charger et décharger le noir.—Lorsqu'ils sont chargés, on les place dans la chambre H″ où le noir se sèche par la chaleur perdue du foyer; puis on enlève la cloison, les pots roulent et se rendent dans la chambre H′, où la revivification s'opère. On ferme alors et on place dans la chambre H″ de nouveaux cylindres chargés de noir.

Lorsque la revivification dans la chambre H′ est complète, on lève la trappe; les cylindres qui se trouvaient dans la cette chambre roulent et viennent se rendre dans la chambre H, où ils se refroidissent, tandis qu'ils se trouvent remplacés dans la chambre H′ par les cylindres qui se trouvaient dans la partie H″.

On recharge alors les cylindres de noir et on les place dans la chambre H″ pour les faire passer par les mêmes séries d'opérations que nous venons d'indiquer.

Parmi les fours à revivifier, il en est un sur lequel nous devons appeler l'attention; ce four, construit par M. Daubreby, a sur les précédents l'avantage de donner une température constante

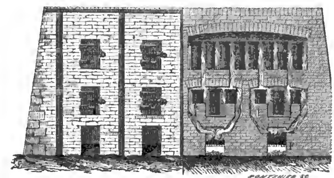


Fig. 304.—Four construit par M. Daubreby pour la revivification du noir.

et d'exiger peu de combustible, deux conditions essentielles pour la revivification du noir. A l'intérieur de ce four se trouvent deux soles percées, de distance en distance, d'orifices de 10 centimètres,

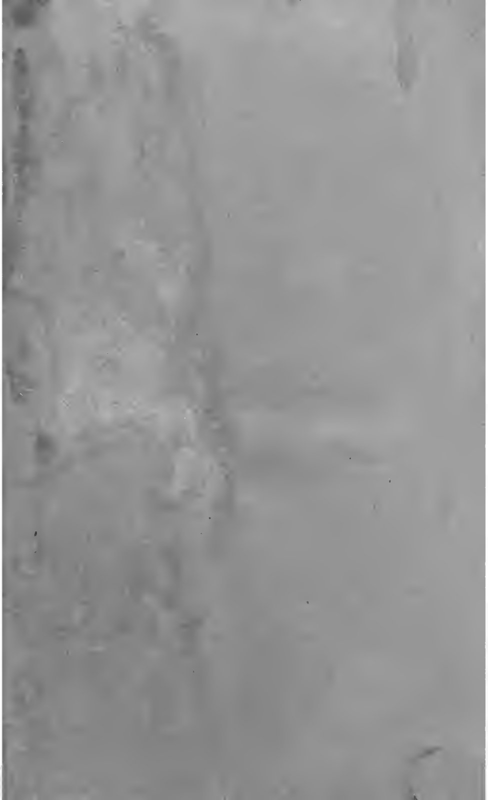
destinés à répartir la chaleur d'une manière uniforme. Au-dessous de la sole inférieure se trouvent quatre foyers dont la flamme passe en partie sous la sole, en partie verticalement, et vient lécher les parois du four, d'où elle se rend dans une cheminée d'appel placée à la partie inférieure. — Dans la maçonnerie se trouvent disposées, au niveau de chaque sole, des portes par lesquelles on introduit les pots qui renferment le noir à revivifier.

Ces pots A sont des cylindres en tôle de 55 centimètres de hauteur sur 21 centimètres de diamètre; ils contiennent chacun 10 kilogrammes de noir et sont munis, à leur partie inférieure, d'un crochet qui sert à les introduire et à les retirer du four. La partie supérieure, par où l'on charge ces cylindres, est fermée par un couvercle. Le four étant chaud, on ouvre les portes du four, on fait glisser les pots sur les soles inférieure et supérieure, en ayant soin de les placer de façon que les orifices ménagés dans la sole se trouvent au centre d'un groupe de quatre cylindres, et on ferme les portes. La revivification exige onze heures environ; au bout de ce temps, on ouvre les portes et l'on retire les pots, qu'on remplace par d'autres chargés à l'avance.

Une autre méthode de revivification du noir animal, due à MM. Thomas et Laurens, mérite aussi de fixer l'attention : elle consiste à décomposer les os, au moyen de la vapeur d'eau surchauffée à une très-haute température. Dans ce but, les os sont placés dans une grande capacité sphérique en fonte, ayant à peu près la forme d'une toupie, et dans laquelle des tubes en fer, après avoir circulé dans des foyers chauffés au rouge, amènent la vapeur qui, par ce long parcours, s'est surchauffée à une température suffisante pour opérer la carbonisation des matières organiques que les os renferment.

Plusieurs fois on a proposé l'emploi de la potasse ou de la soude caustique comme agent revivificateur du noir. L'opération consiste à laver le noir dans de l'eau acidulée, puis à le plonger dans une lessive de soude ou de potasse. Il faut 2 kilogrammes de lessive de soude pour 100 kilogrammes de noir. On chauffe ensuite à une température peu élevée, on lave le résidu pour le débarrasser de la potasse, et le noir se trouve revivifié. On obtient ainsi un produit très-décolorant, mais dont l'usure est très-rapide.

H. LESTELLE.



# A LA MÊME LIBRAIRIE

**Éléments de géométrie** rédigés d'après le nouveau programme de l'enseignement scientifique des lycées et contenant plus de 400 énoncés de problèmes ; suivis d'un Complément à l'usage des élèves de mathématiques spéciales, par M. *A. Amiot*, professeur de mathématiques au lycée Saint-Louis, à Paris. 6ᵉ édition revue et augmentée. 1 vol. in-8ᵉ, fig. intercalées dans le texte. Prix, br. 5 »

Cette géométrie réalise, au dire du corps enseignant, l'idéal d'un livre des sciences à mettre entre les mains des élèves : En effet, la rédaction qui en est irréprochable et les Exercices placés après chaque leçon en font un véritable chef-d'œuvre didactique.

-*Solutions raisonnées* des problèmes énoncés dans les Éléments de géométrie de M. *A. Amiot*, et précédées de quelques observations sur la résolution des problèmes de géométrie, par MM. *A. Amiot* et *Desvignes*. 1 fort vol. in-8° avec planches. Prix, br. 6 »

**Applications de la géométrie élémentaire**, rédigées d'après le nouveau programme de l'enseignement des lycées, par M. *A. Amiot*. 3ᵉ édit. 1 vol. in-8ᵉ, figures intercalées dans le texte, et 2 planches. Prix, br. 2 50

**Leçons nouvelles d'arithmétique**, par M. *C. Briot*, professeur de mathématiques spéciales au lycée Saint-Louis, maître de conférences à l'École normale. 3ᵉ édition revue. 1 vol. in-8. Prix, br. 4 »

*Ouvrage autorisé.*

**Leçons nouvelles de géométrie analytique** ; par MM. *C. Briot* et *C. Bouquet*, professeur de mathématiques spéciales au lycée Louis-le-Grand, répétiteur à l'École polytechnique. 3ᵉ édition entièrement refondue. 1 vol. in-8, figures intercalées dans le texte. Prix, br. 7 50

*Ouvrage autorisé.*

**Leçons nouvelles de trigonométrie**; par MM. *Briot* et *Bouquet*. 3ᵉ édition entièrement refondue, rédigée conformément aux nouveaux programmes. 1 vol. in-8, fig. intercalées dans le texte. Prix, br. 3 50

**Éléments de mécanique** à l'usage des candidats à l'École polytechnique et à l'École normale, rédigés conformément au programme prescrit par arrêté du 26 janvier 1853; par M. *H. Garcet*, professeur de mathématiques au lycée Napoléon. 2ᵉ édition, revue et corrigée. 1 vol. in-8. Prix, br. 5 »

**Leçons nouvelles de cosmographie**, rédigées conformément au nouveau plan d'études; par M. *H. Garcet*. 4ᵉ édition, revue et corrigée. 1 beau vol. in-8, figures intercalées dans le texte et planches. Prix, br. 6 »

**Leçons nouvelles d'albègre élémentaire**, à l'usage des classes, par M. *A. Amiot*. 2ᵉ édition refondue (1860). 1 vol. in-8. Prix. 4 »

PARIS. — IMPRIMÉ CHEZ BONAVENTURE ET DUCESSOIS,
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS.



